NOV 8 1921
CHEM. LIBRARY
NOV 9 1921
CHEMICAL LIBRARY

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS in Stockholm, E. BECKMANN in Großlichterfelde, G. BREDIG in Karlsruhe i. B., E. COHEN in Utrecht, H. GOLDSCHMIDT in Kristiania, F. HABER in Dahlem, A. HANTZSCH in Leipzig, A. HORSTMANN in Heidelberg, M. LE BLANC in Leipzig, H. LE CHATELIER in Paris, O. LEHMANN in Karlsruhe, W. NERNST in Berlin, A. A. NOYES in Pasadena, O. PETTERSSON in Stockholm, TH. W. RICHARDS in Cambridge, R. SCHIFF in Pisa, T. E. THORPE in London, P. WALDEN in Rostock, R. WEGSCHEIDER in Wien SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCVIII. BAND, 6. HEFT

MIT 6 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1921

Ausgegeben am 30. September 1921

Inhalt.

Seite

H. Kallmann, Bemerkung zu den Arbeiten von J. Ch. Ghosh über eine Theorie starker Elektrolyte 433

Ernst Beckmann und *Otto Liesche*, Erweiterung der Ebullioskopie und ihrer Anwendung auf binäre Gemische. Theoretischer Teil. Mit 1 Figur im Text 438

A. Smits, Die Anwendung der Theorie der Allotropie auf elektromotorische Gleichgewichte IV. Mit 1 Figur im Text 455

Emil Baur und *Eugen Herzfeld*, Über die Labgerinnung der Milch als Reizleitungsvorgang. Mit 4 Figuren im Text 460

Anton Kailan, Über Reaktionen in der durchdringenden Radiumstrahlung und im Quarzglasultraviolett. II. 474

A. Benrath und *J. Oberbach*, Das Verhalten der Fehlingschen Lösung im Licht . 498

Bücherschau.

Erich Marx, Handbuch der Radiologie. Bd. I. 502

J. Plotnikow, Allgemeine Photochemie 503

W. A. Roth, Physikalisch-chemische Übungen 504

Brion, Luftsalpeter 505

Erich Müller, Eine elektrometrische Maßanalyse 505

Fritz Wüst, Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf . . 506

P. Ludewig, Radioaktivität 508

JANKE & KUNKEL

Spezialfabrik elektrochemischer Apparate — KÖLN — Feinmechanisch-glastechnische Werkstätten

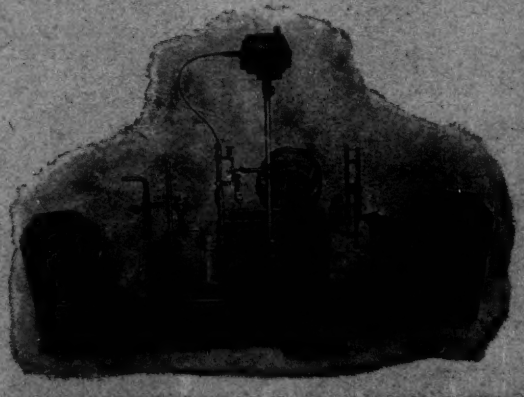
Alle Apparate für physikalische Chemie und Elektrochemie

Kapillar-Elektrometer
Widerstandssätze

Rheostate
Funken-Induktoren
Normalelektroden

Laboratoriums-Präzisions-Kleinmotoren

Elektro-analytische Laboratoriums-Einrichtungen



Bemerkung zu den Arbeiten von J. Ch. Ghosh über eine Theorie starker Elektrolyte[1].

Von

H. Kallmann.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.)

(Eingegangen am 17. 6. 21.)

Bei der Bedeutung, die die Ghosh sche Theorie für unsere Kenntnis von dem Wesen der elektrolytischen Leitung hat, seien einige kritische Bemerkungen über sie gestattet. In jüngster Zeit sind verschiedene Einwände gegen die Ghosh sche Theorie erhoben worden, so von Partington[2] und von D. B. Chapman und H. J. George[3]. Letztere insbesondere zeigen, dass die Annahmen, die Ghosh macht, nicht zu der von ihm für das Verhältnis $\frac{\mu_c}{\mu_\infty}$ angegebenen Formel führen, sondern bei strenger Durchrechnung eine wesentlich andere Formel liefern. Es fragt sich nun, ob angesichts dieser Einwände die Ghosh schen Anschauungen beizubehalten sind.

Ich möchte nun in dieser Notiz zeigen, dass man wenigstens für Substanzen, die in 2 einwertigen Ionen dissoziieren, auch auf andere Weise die Ghosh sche Formel bis auf einen Zahlenfaktor erhalten kann. Wir benutzen hierzu ein Resultat, das schon P. Hertz[4] für solche Substanzen im Jahre 1912 erhalten hat. Er berechnete auf Grund kinetischer Theorien die Abhängigkeit der Leitfähigkeit nicht zu stark

[1] J. Ch. Gosh, Trans. Journ. Chemical. Society London **113**, 449, 627, 707. Zeitschr. f. phys. Chemie **98**, 211 (1921).

[2] Trans. Faraday Society XV, 98 (1919).

[3] Phil. Mag. Mai 1921.

[4] Ann. d. Physik **37**.

konzentrierter Lösungen unter Annahme vollständiger Dissoziation des Elektrolyten; also dasselbe Problem, das auch Ghosh behandelt. P. Hertz erhielt einen sehr komplizierten Ausdruck für das Verhältnis $\frac{\mu_c}{\mu_\infty}$, dessen graphische Darstellung durch Hertz erkennen lässt, dass für den Konzentrationsbereich von 0·5 bis 200 Millimol pro Liter eine fast genau lineare Abhängigkeit des Wertes $\frac{\mu_c}{\mu_\infty}$ von $c^{1/2}$ besteht. Man darf also nach P. Hertz für diesen Bereich der Konzentration setzen:

$$\frac{\mu_c}{\mu_\infty} = a - K c^{\frac{1}{2}} . \tag{1}$$

Dies ist aber annähernd die Formel, die Ghosh benutzt. Man kann also schon aus den Betrachtungen von Hertz nahezu dieselbe Konzentrationsabhängigkeit entnehmen, die Ghosh erhalten hat.

Die Konstante a ist nach Hertz nicht genau eins, während die Ghosh sche Behandlung den Wert eins verlangt. Die Erfahrung scheint für P. Hertz zu sprechen. Die Abweichung ist aber klein und nur bei den niedrigsten Konzentrationen ($c = 0{\cdot}5$ Millimole) bedeutsam.

Es bleibt die Abhängigkeit der Konstante K von Temperatur und Lösungsmittel zu bestimmen. Wir ermitteln sie mit Hilfe einer Dimensionalbetrachtung.

Behandeln wir zu diesem Zwecke die Ionen annäherungsweise als Massenpunkte, so wird das Verhältnis $\frac{\mu_c}{\mu_\infty}$ vor allem von folgenden Grössen abhängen:

1. Von der Ladung der Ionen e.
2. Von der mittleren gegenseitigen Entfernung der Ionen; diese wird gemessen durch die Konzentration $c^{-\frac{1}{3}}$.
3. Von der Masse m der Ionen.
4. Von ihrer mittleren thermischen Geschwindigkeit

$$v = (q^2)^{\frac{1}{2}} .$$

Die Behandlung der Ionen als Massenpunkte statt als ausgedehnte Gebilde ist sicherlich so lange erlaubt, als die Ionenabstände gross gegen die Radien sind.

Unsere Aufgabe besteht also nun darin, aus den unter 1—4 genannten Grössen einen dimensionslosen Ausdruck zu bilden, bei dem

die Konzentration mit dem Exponenten $\frac{1}{3}$ auftritt und ihn mit Formel (1) zu vergleichen. Dies ist nur auf eine einzige Weise möglich. Wir setzen

$$K c^{\frac{1}{3}} = g e^x m^y v^z c^{-\frac{1}{3}}. \tag{2}$$

Im folgenden bedeuten die Grössen in eckigen Klammern Dimensionen. Es ist bekanntlich

$$[e] = [m]^{\frac{1}{2}} [l]^{\frac{3}{2}} [t]^{-1}.$$

Führt man in (2) auch für die übrigen Grössen die Dimensionen von Masse $[m]$, Länge $[l]$, Zeit $[t]$, ein, so muss folgender Ausdruck

$$[m]^{\frac{x}{2}} [l]^{\frac{3}{2}x} [t]^{-x} [m]^{y} [l]^{z} [t]^{-z} [l]^{-1}$$

dimensionslos sein, d. h. die Exponenten von $[m]$, $[l]$, $[t]$ müssen einzeln verschwinden.

Das gibt

$$\begin{aligned} \frac{x}{2} + y &= 0, \\ \frac{3}{2} x + z - 1 &= 0, \\ x + z &= 0, \\ x &= 2, \\ y &= -1, \\ z &= -2. \end{aligned}$$

Also geht (2) über in

$$K c^{\frac{1}{3}} = g \frac{e^2 c^{\frac{1}{3}}}{m v^2}. \tag{3}$$

wo g eine dimensionslose Konstante ist, deren Wert von der Grössenanordnung eins sein muss, wenn die Dimensionalbetrachtung befriedigen soll.

Da $m v^2$ der mittleren kinetischen Energie der Ionen proportional ist, geht (3) über in

$$K c^{\frac{1}{3}} = g \frac{e^2}{k T} c^{\frac{1}{3}}. \tag{4}$$

Bisher ist noch nicht berücksichtigt, dass die Ionen sich in einem Dielektrikum bewegen. Berücksichtigt man dies, so muss bekanntlich noch durch ε (Dielektrizitätskonstante) dividiert werden und

man erhält schliesslich für[1])

$$K c^{\frac{1}{3}} = g \frac{e^2 c^{\frac{1}{3}}}{\varepsilon k T} \qquad (5)$$

wobei g von der Ordnung eins sein soll. Formel (5) ist nun in der Tat identisch mit dem Ausdruck von Ghosh, wenn man $g = 2^{-\frac{1}{3}}$ setzt.

Man kann also sagen, dass die von Ghosh angegebene Formel für binäre Salze bis auf einen Zahlenfaktor von der Grössenanordnung eins aus der Hertz schen Theorie und aus einer Dimensionalbetrachtung hergeleitet werden kann. Damit ist wohl gezeigt, dass die gegen die Art der Ghosh schen Herleitung erhobenen Einwände nicht die Form seines Endresultates treffen, wenn man von den verdünntesten Lösungen absieht.

Es ist nun noch interessant festzustellen, wieweit überhaupt der Zahlenwert von g, der sich aus der Theorie von Ghosh ergibt, mit der Erfahrung übereinstimmt, oder ob man die Messungen vielleicht durch einen anderen Faktor besser darzustellen vermag. Die von Ghosh angegebenen Tabellen lassen diesen Punkt nicht ganz klar hervortreten und es sei deshalb gestattet, auf ihn etwas näher einzugehen.

Will man die Konzentrations-Abhängigkeit von $\frac{\mu_c}{\mu_\infty}$ durch die Formel $1 - K c^{\frac{1}{3}}$ ausdrücken, wobei c in Millimol pro Liter angegeben wird, so kann man die Konstante K am besten aus den umfangreichen Tabellen von Noyes und Falk[2]) bestimmen. In diesen Tabellen sind schon die auf gleiche Zähigkeit umgerechneten Werte von $\frac{\mu_c}{\mu_\infty}$ angegeben. Die folgende Tabelle zeigt die Werte von K, die bei verschiedenen Salzen die Werte in ein Konzentrationsgebiet von 0·5 bis 200 Millimol pro Liter am besten darzustellen vermögen.

Salz	K	Salz	K
KCl	0·0325	$LiNO_3$	0·0352
$NaCl$	0·0326	$AgNO_3$	0·0436
$LiCl$	0·0332	$KClO_3$	0·0413
KBr	0·0313	KJO_3	0·0412
KJ	0·0319	$NaJO_3$	0·0448
KNO_3	0·0416	$LiJO_3$	0·0467
$NaNO_3$	0·0388		

[1]) Es ist selbstverständlich, dass die Weiterführung der Hertz schen Rechnung die gleiche Abhängigkeit liefert.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 454, 482.

Man sieht, dass bei den verschiedenen Salzen, auch bei solchen, denen nach Ghosh gleiche Werte zukämen, ganz erhebliche Schwankungen von über 30% auftreten. Der Wert, der für K aus dem Ghoshschen Ausdruck folgt, ist 0·0376, wenn[1])

$$e = 4{\cdot}774 \cdot 10^{-10}, \quad N = 6{\cdot}07 \cdot 10^{23}, \quad k = 1{\cdot}37 \cdot 10^{-16}.$$

Man sieht also, dass der Wert von Ghosh sowohl erheblich unter- wie überschritten wird.

Es ist demnach von einer genauen zahlenmässigen Übereinstimmung zwischen dem empirischen und dem errechneten Faktor nicht zu sprechen.

Dies ist nun wohl auch nicht anders zu erwarten. Denn der Ghoshschen Berechnung liegt die Annahme zugrunde, dass die Ionen in der Lösung im Mittel so gegeneinander angeordnet sind wie im Raumgitter des festen Körpers. Diese Annahme führt zu einem ungefähr richtigen Wert, wie die von Milner[2]) durchgeführten strengen Berechnungen der gegenseitigen Energie der Ionen in einer Lösung lehren.

Mir scheint es, dass man der Raumgitteranordnung der Ionen in der Flüssigkeit keine allzugrosse Bedeutung beimessen darf. Ihre Verfolgung würde verlangen, dass man bei der Berechnung der Ionenenergie nicht mit Ghosh nur eins der benachbarten Ionen, sondern auch die übrigen berücksichtigte. Dies würde aber zu einem mit der Erfahrung gar nicht mehr in Einklang stehenden Wert der Konstante K führen. Ich glaube daher, dass man nicht mit Ghosh annehmen darf, dass etwa auftretende Abweichungen von dem errechneten Wert von K dadurch zu erklären sind, dass man mit einem falschen Gitter gerechnet hat.

Zur Aufklärung der Unterschiede, die die Konstante K bei den verschiedenen Salzen aufweist, reicht die Ghoshsche Theorie nicht aus, und es wird eines Fortschrittes unserer Kenntnis von der Wechselwirkung zwischen den Ionen und Wassermolekülen dazu bedürfen.

[1]) Stellt man die Leitfähigkeit jedoch durch die Funktion $e^{-K'c^{\frac{1}{3}}}$ dar, so ist die Übereinstimmung der Konstante K' mit dem Ghoshschen Wert bei Cl, Br, J ein besserer, bei den anderen Salzen aber um so schlechter.

[2]) Phil. Mag. **23**, 551 u. **25**, 742.

Berichtigung.

In der Abhandlung von J. Ch. Gosh (Bd. 98, Heft 3/4) ist zu lesen:

S. 220 in Gleichung (6): $-3\,RT\ln a$ statt $3\,RT\ln a$;
S. 234 „ „ (4): $-n\,RT\ln a$ „ $n\,RT\ln a$.

Erweiterung der Ebullioskopie und ihrer Anwendung auf binäre Gemische.

Theoretischer Teil.

Von

Ernst Beckmann und Otto Liesche.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 29. 6. 21.)

Einleitung.

Dass die von E. Beckmann ausgebildete Methode der Ebullioskopie über ihren ursprünglichen Zweck der Bestimmung von Molargewichten hinaus zur Klärung verschiedener physikalisch-chemischer Fragen herangezogen werden kann, ist schon 1891 von W. Nernst[1]) an Lösungen solcher Stoffe gezeigt worden, die mit dem Lösungsmittel flüchtig sind und im Lösungszustande einerseits, im Dampfzustande anderseits eine verschiedene Molgrösse aufweisen. 1893 hat M. Roloff[2]) im Nernstschen Laboratorium hieran weitere Versuche angeschlossen, um Dampftensionen und osmotische Drucke ebullioskopisch zu ermitteln, und um Dampfdruckkurven auf dynamischem Wege mit Hilfe des Ebullioskopes aufzunehmen.

In teilweise ähnlichen Richtungen bewegen sich spätere Untersuchungen von E. Beckmann[3]) und Mitarbeitern.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 128 (1891).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 7 (1893).

[3]) E. Beckmann und Aug. Stock, Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 110 (1895); E. Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 543 (1907); E. Beckmann und O. Liesche, Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 339 (1914; **88**, 23, 419 (1914); **89**, 111 (1915); **90**, 129 (1915); **92**, 421 (1917).

Ausgehend von der Theorie der Lösungen, hat man sich bei der Verwendung der ebullioskopischen Apparatur auf solche Fälle beschränkt, in denen ein — flüchtiger oder nichtflüchtiger — Stoff in einem siedenden Lösungsmittel wirklich in nennenswertem Betrage gelöst ist.

Die Gesetze der Ebullioskopie lassen sich aber leicht ganz allgemein für ein im Sieden befindliches Gemisch zweier Bestandteile formulieren, unabhängig davon, ob der eine Bestandteil in dem anderen löslich oder unlöslich ist, und ob der eine Bestandteil mit dem anderen flüchtig oder nichtflüchtig ist.

Aus einer solchen allgemeinen Formulierung ergeben sich dann früher behandelte Probleme als Sonderfälle, ebenso wie der Fall des Siedens eines Gemisches zweier Bestandteile, die gegenseitig praktisch nicht löslich sind.

In dem letztgenannten Problem schält sich zwar ein verhältnismässig einfacher Sonderfall heraus, der zur Untersuchung von Dampftensionen, Molargewichten und Zusammensetzung der Destillate schon mannigfache Bearbeitung erfahren hat. Als Beispiele seien im Hinblick auf die hier ins Auge gefassten Fragen namentlich die weit zurückliegenden Studien von A. Naumann[1]) sowie die umfassenden zur Klarstellung der Destillation ätherischer Öle mit Wasserdampf dienenden Untersuchungen von C. v. Rechenberg[2]) erwähnt.

Immerhin dürfte es von Interesse sein, die Sonderfälle im Rahmen einer allgemeinen Formulierung wiederzufinden. Praktisch erscheint es nicht unwichtig, dass manche hierher gehörige in dieser Form noch nicht behandelte Fragen durch einfache Versuche mit dem Ebullioskop schnell entschieden werden können.

A. Die allgemeine Gleichung und ihre Grenzfälle.

Wir gehen von einer ähnlichen Überlegung aus, wie W. Nernst[3]) und bezeichnen mit:

P, N' den Partialdampfdruck und die in einem abgegrenzt gedachten Volumen der Dampfphase befindliche Molzahl des einen Bestandteils, sowie mit

p, n' den Partialdruck und die in dem gleichen Dampfvolumen befindliche Molzahl des anderen Bestandteils.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1421, 1819, 2014, 2099 (1877).

[2]) Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation, Leipzig 1910.

[3]) Loc. cit.

Der äussere Druck B (Barometerstand), unter dem das Sieden des binären Gemisches stattfindet, ist dann nach Dalton:

$$B = P + p$$

und es gilt:

$$p = B \cdot \frac{n'}{N' + n'} \tag{1}$$

sowie

$$P = B \cdot \frac{N'}{N' + n'} \tag{2}$$

unabhängig davon, ob eine vollkommene, eine teilweise oder gar keine Mischbarkeit (Löslichkeit) der beiden nicht gasförmigen Bestandteile des Gemisches vorliegt, und unabhängig davon, ob beide Bestandteile beim Siedepunkt des Gemisches flüssig sind, oder etwa einer fest ist.

Im Falle einer gegenseitigen Lösung ist nach Raoult der Dampfdruck P des einen Bestandteils gegenüber seinem Dampfdruck P_0 in reinem Zustand bei der gleichen Temperatur soweit zurückgesetzt, dass

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{N + n}$$

oder

$$P = P_0 \frac{N}{N + n} \tag{3}$$

ist, wobei N und n die Molzahlen der beiden Bestandteile in einem bestimmt abgegrenzt gedachten Volumen der Lösung sind, und zwar gilt N für den Molekularzustand des einen Bestandteils (mit dem Dampfdruck P) im Dampf, n für den Molekularzustand des anderen Bestandteils (mit dem in Gleichung [3] nicht vorkommenden Dampfdruck p) in der Lösung.

Die Vereinigung der Gleichungen (2) und (3) ergibt:

$$P_0 \cdot \frac{N}{N + n} = B \cdot \frac{N'}{N' + n'}. \tag{4}$$

Wenn wir sowohl für den Dampf, als auch für die Lösung uns ein Volumen abgegrenzt denken, in welchem je 100 g des ersten Bestandteils vorhanden sind, wenn wir weiterhin für diesen Bestandteil das Molargewicht M (bezogen auf den Dampfzustand), für den anderen Bestandteil die Molargewichte m und m' sowie die Grammgewichte g und g' einführen, wobei sich die einfachen Zeichen auf die Lösung, die gestrichelten auf den Dampf beziehen, so erhalten wir:

$$P_0 \cdot \frac{m}{100\,m + g\,M} = B \cdot \frac{m'}{100\,m' + g'\,M}. \tag{5}$$

In Gleichung (5) ist die gesuchte allgemeine Formulierung gefunden, die ohne weiteres ebullioskopisch angewandt werden kann, wenn neben dem Siededruck B der Dampfdruck P_0 des einen Bestandteils in reiner Form bei der thermometrisch festgestellten Siedetemperatur, d. h. wenn die Dampfdruckkurve dieses Bestandteils hinreichend bekannt ist.

Insofern dies zutrifft und insoweit man die Gültigkeit der idealen Gasgesetze und des Raoultschen Gesetzes in Form von Gleichung (3) annehmen darf, ist Gleichung (5) anwendbar. Sie ist also nicht an das enge Temperaturgebiet gebunden, wie die gebräuchlichen Formulierungen mit Hilfe der ebullioskopischen Konstante des einen, als Lösungsmittel betrachteten Bestandteils, welche ihrerseits von Dampfdruck und Siedetemperatur des Lösungsmittels abhängig ist[1]).

Aus Gleichung (5) folgen sofort die beiden Grenzfälle:

1. Der zweite Bestandteil ist nicht flüchtig, d. h. $g' = 0$; dann ist:

$$P_0 \cdot \frac{100\,m}{100\,m + g\,M} = B \tag{6}$$

oder als Bestimmungsgleichung für das Molargewicht m des zweiten Bestandteils, von dem g Gramm in 100 g des ersten gelöst sind:

$$m = \frac{B}{P_0 - B} \cdot \frac{g\,M}{100} \tag{6a}$$

2. Der zweite Bestandteil ist in dem ersten nicht löslich, aber mit ihm flüchtig, d. h. $g = 0$; dann ist:

$$B \cdot \frac{100\,m'}{100\,m' + g'\,M} = P_0 \tag{7}$$

oder als Bestimmungsgleichung für das Molargewicht m' des dampfförmigen zweiten Bestandteils, von dem g' Gramm mit 100 g des ersten verdampfen:

$$m' = \frac{P_0}{B - P_0} \cdot \frac{g'\,M}{100}. \tag{7a}$$

Schon von A. Naumann[2]) ist die Verwendbarkeit von Gleichung (7a) zur Bestimmung des Molargewichtes solcher Stoffe erkannt worden, die mit siedendem Wasser oder anderen siedenden Flüssig-

---

[1]) Vgl. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 612 (1910) sowie die zitierten Arbeiten von E. Beckmann und O. Liesche.

[2]) Loc. cit.

keiten flüchtig sind, ohne darin erheblich löslich zu sein. Es gilt nur, das Molargewicht M der betreffenden Flüssigkeit (bzw. ihre Dampfdichte) zu kennen und die Zusammensetzung des Destillats zu ermitteln.

Wenn jedoch über das Molargewicht m' kein Zweifel besteht, kann man Gleichung (7) als Bestimmungsgleichung für g' in der Form:

$$g' = \frac{B - P_0}{P_0} \cdot \frac{100\,m'}{M} \qquad (7b)$$

benutzen, um aus Siedepunktsbestimmungen mit Hilfe einer Dampfdruck-Kurve, -Tabelle oder -Formel die Zusammensetzung des Dampfes bzw. des Destillats zu ermitteln.

Bedingung für die Verwendbarkeit von Gleichung (7b) ist natürlich, dass experimentell der richtige, dem Dampfdruck P_0 entsprechende Siedepunkt des Gemisches erreicht wird, was bisher mit Schwierigkeiten verbunden war, die sich durch sachgemässes Arbeiten mit dem Ebullioskop überwinden lassen, wie im experimentellen Teil gezeigt werden wird.

Wenn die beiden behandelten Grenzbedingungen nicht oder nicht genügend erfüllt sind, muss auf die allgemeine Gleichung (5) zurückgegriffen werden, die dann zur Lösung verschiedenartiger Probleme dienen kann. Ist z. B. der Gehalt der Dampfphase (g') und der Lösung (g) leicht bestimmbar, und ist ferner das Molargewicht m' in Dampfform zweifelsfrei oder aus bekannten Gleichgewichtsbedingungen zu ermitteln, so kann die ebullioskopische Messung zur Auffindung des Molargewichtes m in der Lösung führen. Dies ist prinzipiell der gleiche Weg, den die Verfasser[1]) zur Ermittlung des Molargewichtes von Eisessig in siedendem Benzol eingeschlagen haben.

Eine Vereinfachung von Gleichung (5) folgt, wenn die Molargewichte m in der Lösung und m' im Dampf als gleich angesehen werden dürfen, nämlich dann, wenn das Verhältnis $\alpha = \frac{g'}{g}$ unabhängig von der Konzentration der Lösung konstant bleibt (Henrysches Gesetz). In diesem Falle wird aus Gleichung (5):

$$\left.\begin{aligned} 100\,m\,(P_0 - B) &= M\,(g\,B - g'\,P_0) \\ &= g\,M\,(B - \alpha\,P_0) \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

oder

$$m = \frac{B - \alpha\,P_0}{P_0 - B} \cdot \frac{g\,M}{100}, \qquad (8a)$$

[1]) E. Beckmann und O. Liesche, Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 421 (1917).

womit in allgemeinerer Form der Weg angedeutet wird, auf dem E. Beckmann und Aug. Stock zur Ermittlung der Molgrösse des Jods in verschiedenen Lösungsmitteln gelangt sind[1]).

Wenn wir hier wieder das für Lösung und Dampf gleiche Molargewicht m als sicherstehend betrachten, gewinnen wir aus (8) oder (8a) für die Zusammensetzung des Dampfes:

$$g' = \frac{B - P_0}{P_0} \cdot \frac{100\,m}{M} + \frac{B}{P_0} \cdot g \tag{8b}$$

oder für das Teilungsverhältnis:

$$\alpha = \frac{B - P_0}{P_0} \cdot \frac{100\,m}{g\,M} + \frac{B}{P_0} \cdot \tag{8c}$$

B. Darstellung der allgemeinen Gleichung mit Hilfe der „Molenbrüche".

Für die folgende Diskussion bezeichnen wir zur Vereinfachung die sogenannten „Molenbrüche" mit besonderen Buchstaben und setzen:

In bezug auf die flüssige Phase (Lösung):

$$X = \frac{N}{N+n} \qquad x = \frac{n}{N+n},$$

in bezug auf das Dampfgemisch:

$$X' = \frac{N'}{N'+n'} \qquad x' = \frac{n'}{N'+n'} \cdot$$

Aus den Gleichungen (2), (3) bzw. (4) folgt dann für den Dampfdruck P des einen Bestandteils:

$$\left.\begin{aligned} P &= P_0 X = B X' \\ &= P_0 (1 - x) = B (1 - x'), \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

während der Dampfdruck p des anderen Bestandteils

$$\left.\begin{aligned} p &= p_0 x = B x' \\ &= p_0 (1 - X) = B (1 - X') \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

ist, wenn p_0 für diesen Bestandteil die entsprechende Bedeutung hat, wie P_0 für den ersteren.

---

[1]) E. Beckmann und Aug. Stock, loc. cit.; E. Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 543 (1907).

Die Addition der Gleichungen (9) und (10) gibt schliesslich:

$$\left.\begin{aligned} B &= P_0 X + p_0 x \\ &= P_0 - x(P_0 - p_0) \\ &= p_0 + X(P_0 - p_0). \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Für den Fall, dass die Dampfdruckkurven beider Bestandteile genau bekannt sind, ist aus Siedepunktsbestimmungen von Lösungen flüchtiger Stoffe ohne weiteres, d. h. ohne analytische Konzentrationsbestimmung der Molenbruch:

$$x = \frac{P_0 - B}{P_0 - p_0} \quad (12)$$

für die Lösung, und der Molenbruch:

$$x' = \frac{p_0}{B} \cdot \frac{P_0 - B}{P_0 - p_0} = \frac{p_0}{B} x \quad (13)$$

für den Dampf abzuleiten, wobei allerdings die Kritik des folgenden Abschnittes besonders zu beachten ist.

C. Gültigkeit der allgemeinen Gleichung.

Wie schon angedeutet, ist die Frage nach dem Gültigkeitsbereich der allgemeinen Gleichung und ihrer unmittelbaren Ableitungen identisch mit der Frage nach der Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes in der durch Gleichung (3) gegebenen Form, bzw. in der Form:

$$P = P_0 X = P_0 (1 - x), \quad (14)$$

sowie nach der Geltung des Daltonschen Gesetzes:

$$P = B X' = B (1 - x'), \quad (15)$$

welches auf dem idealen Gasgesetze beruht.

Auf Grund von Partialdruckmessungen J. v. Zawidzkis[1]) und auf Grund eigener Messungen hat W. Dolezalek[2]) die Allgemeingültigkeit von Gleichung (14) für alle Werte der Molenbrüche X bzw. x zwischen 0 und 1, d. h. für alle Konzentrationen behauptet und das Raoultsche Gesetz in folgende Worte gefasst: „Der Partialdruck einer Molekülgattung über dem Gemisch (Lösung) ist proportional dem Molenbruch (in der Lösung) dieser Molekülgattung. Der Proportionalitätsfaktor ist der Sättigungsdruck der verflüssigten, im Gasraum befindlichen Molekülart."

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 129 (1900).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908); **71**, 191 (1910); **83**, 40 (1913).

Der Verallgemeinerung dieses Satzes für beliebige Konzentrationen hat vor allem J. J. van Laar[1]) energischen Widerstand entgegengesetzt.

Über den hier herrschenden Gegensatz seien folgende Bemerkungen gestattet.

Die radikalen Vertreter der „verdünnten Schule" halten an den Grenzgesetzen fest als Grundlagen für die Definition des Molekularzustandes; für sie gibt es keine Abweichungen von dem Gesetze selbst, sondern nur Änderungen des Molekularzustandes (Assoziation, Dissoziation).

Die Spezialisten der „Zustandsgleichungen" legen der Molekulargrösse der Stoffe eine konstantere Bedeutung bei und suchen Abweichungen von den Grenzgesetzen durch Aufstellen komplizierterer Gesetze mit neuen spezifischen Konstanten im Sinne der van der Waalschen Gleichung rechnerisch zu bewältigen und rein mechanisch-kinetisch (Attraktion, Eigenvolumen der Moleküle) zu deuten.

Es ist also eine Frage des Standpunktes und der Zweckmässigkeit, die immer wieder in der Wissenschaftsgeschichte auftritt und die immer wieder in dem irrtümlichen Sinne aufgefasst wird, als ob es sich um eine Entscheidung zwischen einem absolut Richtigen und einem absolut Falschen handele.

K. Drucker[2]), der selbst versucht hat, den Standpunkt der „verdünnten Schule" möglichst radikal durchzuführen und ähnlich wie Dolezalek[3]) die Idee eines universellen Additionsprinzips oder Superpositionsprinzips verfolgt, hat doch die „Relativität" der beiden Standpunkte erkannt und klar ausgesprochen und hat — soviel uns bekannt — dadurch eine scharfe Kontroverse mit anderen Fachgenossen vermieden, indem auch K. Jellinek[4]) den Druckerschen Überlegungen trotz Ablehnung einen formalen Wert nicht abspricht.

Die gleiche Relativität des Standpunktes muss ebenso gegenüber Gleichung (15) betont werden; denn auch hier treten besondere Anomalien bei binären Gemischen auf, die auf das scheinbar ganz vergessene Gebiet der „Pressung" und der spezifischen Wirkung zweier Gase aufeinander führen[5]). Tatsächlich stiessen wir bei der experi-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 723 (1910); **83**, 599 (1913); Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential, Braunschweig 1906.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 616 (1909); Molekularkinetik und Molarassoziation, Leipzig 1913.

[3]) H. G. Möller, Nekrolog für Friedr. Dolezalek, Physik. Zeitschr. **22**, 161 (1921).

[4]) Lehrbuch d. physik. Chemie 2, II, S. 136, Stuttgart 1915.

[5]) Vgl. W. Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chemie, 2. Aufl., II, 2, S. 362—365.

mentellen Untersuchung auf derartige Anomalien, die als Assoziation beider Bestandteile im Dampfzustand (Hydratation des gasförmigen Anilins) gedeutet werden können.

Um den Standpunkt der Verfasser zu der besagten Streitfrage zu bekennen, sei gesagt, dass wir geneigt sind, der „verdünnten Schule" trotz der von van Laar getadelten „Ausschweifungen" insoweit zu folgen, wie sich die Abweichungen von den idealen Grenzgesetzen zwanglos in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz reaktionskinetisch (als Assoziation, Dissoziation) deuten lassen, und nicht eher spezifische Stoffkonstanten in die universellen Gesetze einzuführen, als offenbare Widersprüche zwischen Theorie und Erfahrung auftreten, wie der bekannte Widerspruch zwischen Massenwirkungsgesetz und scheinbarem Dissoziationsgrad starker Elektrolyte, der erst neuerdings durch Einführung eines „Aktivitätskoeffizienten" von Ghosh[1]) befriedigend gelöst werden konnte.

Während das Massenwirkungsgesetz in Form von Gleichgewichtsisothermen die Molekularzustände innerhalb einer Phase regelt, und diese Gleichgewichtsisothermen mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems — bei hinreichender Kenntnis der thermochemischen Daten — auf verschiedene Temperaturen übertragbar sind, gilt als ordnendes Prinzip des Gleichgewichtes zwischen den verschiedenen Phasen der Verteilungssatz, d. h. die Behauptung, dass der Teilungskoeffizient für jede einzelne Molekülgattung (etwa die einfachen und doppelten Essigsäuremoleküle) bei gegebener Temperatur konstant ist. W. Nernst[2]) und W. S. Hendrixson[3]) haben gezeigt, wie weitgehend eine solche Vereinigung und Superposition der einfachen Grenzgesetze die tatsächlichen Erscheinungen widerspruchslos darzustellen erlaubt.

Im Sinne von van der Waals kommt für die Theorie der Gase und der Lösungen in erster Linie die Volumkorrektion in bezug auf das Eigenvolumen der Moleküle in Betracht. Dagegen ist es — wie auch Drucker betont — begrifflich kaum möglich, eine strenge Unterscheidung zu machen und eine genaue Grenze anzugeben zwischen den gravitationsähnlich aufgefassten Attraktionskräften (Scheinassoziation) und der Betätigung chemischer Valenzkräfte (wirkliche Assoziation).

Innerhalb des Bereiches der Massenkonzentrationen, die für Lösungen und Dampfgemische bei den hier vorliegenden Problemen prak-

---

[1]) Trans. Chem. Soc. London **118**, 450, 627, 707, 790 (1918); vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie, 8.—10. Aufl., Stuttgart 1921, S. 613—615.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 110 (1891).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 73 (1897).

tisch angewandt wurden, glauben wir, der aus den Idealgesetzen entwickelten allgemeinen Gleichung folgen und Abweichungen als „wirkliche Assoziation" deuten zu dürfen.

Um jedoch einem etwaigen Missverständnis vorzubeugen, sei ausdrücklich betont, dass wir die Schwierigkeiten der allgemeinen Anwendung der Idealgesetze und die bedeutenden Erfolge der van der Waalsschen Schule in der Anpassung der Zustandsgleichung an die experimentellen Daten keineswegs bestreiten wollen. Es muss der weiteren Entwicklung die vorläufig durchaus zweifelhafte Entscheidung darüber vorbehalten bleiben, ob überhaupt einer der beiden gekennzeichneten Standpunkte ausschliesslich das Feld zu behaupten vermag.

D. Einführung der ebullioskopischen Konstante und die Grenze ihrer Anwendbarkeit.

Statt der Dampfdruckkurve des einen Bestandteiles kann auch seine ebullioskopische Konstante (E) dienen, allerdings nur mit gewissen weiteren Einschränkungen in bezug auf die Konzentrationen der Lösungen sowie der Dampfphase und der davon abhängigen Siedepunktsdifferenzen.

An Stelle der Bestimmung des absoluten Siedepunktes des Gemisches tritt dann die Ermittlung der Siedepunktsdifferenz Δ gegenüber dem gleichen Bestandteil im reinen Zustand unter dem gleichen äusseren Druck B.

Zur Einführung der ebullioskopischen Konstante gelangen wir am leichtesten von Gleichung (4) ausgehend, der wir zunächst folgende Gestalt geben:

$$P_0 - B = \frac{B}{N} \cdot \frac{nN' - n'N}{N' + n'} \cdot \tag{16}$$

Wenn wir auch hier n und n' auf gleiche Mengen und damit auf die gleiche Anzahl der gasförmigen Mole des ersten Bestandteiles beziehen, d. h. $N' = N$ setzen, wird:

$$P_0 - B = \frac{B}{N + n'} (n - n'). \tag{17}$$

Nur für den Fall, dass n' neben N vernachlässigt werden darf, d. h. **wenn die Konzentration des zweiten Bestandteiles in der Dampfphase gering ist,** vereinfacht sich Gleichung (17) zu:

$$P_0 - B = \frac{B}{N} (n - n'). \tag{18}$$

Nur wenn der Siedepunkt des Gemisches von dem Siedepunkt des ersten Bestandteiles um die geringe Grösse Δ abweicht, innerhalb deren der Temperaturkoeffizient des Druckes $\left(\frac{dP_0}{dT}\right)$ als konstant gelten kann, darf weiterhin gesetzt werden:

$$P_0 - B = \left(\frac{dP_0}{dT}\right) \cdot \Delta, \tag{19}$$

wobei ein positiver Wert von Δ eine Siedepunktserhöhung bedeutet. Die Kombination von (18) und (19) ergibt:

$$\Delta = \left[\frac{B}{N} \cdot \left(\frac{dT}{dP_0}\right)\right](n - n'). \tag{20}$$

Schliesslich beziehen wir N (und gleichzeitig n, n') wieder auf 100 g des ersten Bestandteiles mit dem Molargewicht M im Gaszustand, d. h. wir setzen:

$$N = \frac{100}{M}, \tag{21}$$

wodurch Gleichung (20) die Form annimmt:

$$\Delta = \left[\frac{BM}{100}\left(\frac{dT}{dP_0}\right)\right](n - n'). \tag{22}$$

Wie früher gezeigt[1]), ist aber der in eckige Klammer eingeschlossene Ausdruck die auf 100 g des ersten Bestandteiles bezogene ebullioskopische Konstante E beim Atmosphärendruck B, mithin:

$$\Delta = E(n - n'). \tag{23}$$

Die Einführung der Grammgewichte g und g' sowie der Molargewichte m und m' gibt:

$$\Delta = E\left(\frac{g}{m} - \frac{g'}{m'}\right). \tag{24}$$

Die beiden oben behandelten Grenzfälle führen zu folgendem:

1. Bei Nichtflüchtigkeit des zweiten Bestandteiles ist $g' = 0$, also:

$$\Delta = E \cdot \frac{g}{m}, \tag{25}$$

womit die gewöhnliche ebullioskopische Gleichung erhalten ist.

2. Bei Nichtlöslichkeit des zweiten Bestandteiles ist $g = 0$, also:

$$\Delta = -E\frac{g'}{m'}, \tag{26}$$

[1]) E. Beckmann und O. Liesche, Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 337 (1914).

eine Gleichung, die ohne weiteres auf Stoffe anwendbar ist, die ohne in Wasser löslich zu sein mit ihm im geringen Masse überdestillieren.

Wenn über den Wert von m', wie bei vielen hochsiedenden organischen Stoffen, kein Zweifel besteht, ergibt sich aus der Siedepunktserniedrigung ($-\Delta$) des Wassers sofort der Gehalt g' des Dampfes an dem zweiten, schwer flüchtigen Bestandteil:

$$g' = -\frac{m'\Delta}{E}. \tag{26a}$$

Insoweit schliesslich $m' = m$ gesetzt werden darf, d. h. wenn das Teilungsverhältnis

$$\frac{g'}{g} = \alpha$$

unabhängig von der Konzentration konstant bleibt, geht Gleichung (24) in die zuerst von E. Beckmann und Aug. Stock[1]) entwickelte und benutzte Form über:

$$\Delta = \frac{E \cdot g}{m}(1 - \alpha). \tag{27}$$

Aus der hier gegebenen Ableitung ist ersichtlich, dass zur Lösung allgemeiner Probleme die ebullioskopische Konstante E nur mit Vorsicht und unter kritischer Berücksichtigung der hervorgehobenen Einschränkungen gebraucht werden darf.

Im Zweifelsfalle dürfte sich immer ein Zurückgreifen auf die allgemeineren Gleichungen, d. h. auf die Dampfdruckkurven empfehlen.

Letztere stehen für viele Flüssigkeiten mit grosser Genauigkeit zur Verfügung, namentlich seitdem die Dampfdrucke für beliebige Temperaturen weiter Gebiete durch die Nernstsche[2]) Näherungsformel:

$$\log P_0 = \frac{\lambda_0}{4{\cdot}571\, T_s} + 1{\cdot}75 \log T_s - \frac{\varepsilon}{4{\cdot}571} T_s + C \tag{28}$$

oder noch etwas bequemer durch die nur zweikonstantige Formel von F. A. Henglein[3]):

$$\log P_{0_{\text{Atm.}}} = 4{\cdot}6222 \left[1 - \left(\frac{T_B}{T_s}\right)^{\prime}\right] \tag{29}$$

berechnet werden können.

T_s ist die beobachtete Siedetemperatur (abs.), T_B die Siedetemperatur des Bestandteiles in reinem Zustand unter dem Barometerdruck

[1]) Loc. cit.

[2]) Theoretische Chemie 8. bis 10. Aufl. Stuttgart 1921, S. 797.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 1 (1921).

von 1 Atmosphäre, während der Exponent ν eine zweite spezifische Stoffkonstante ist, deren Wert z. B. für flüssiges Wasser 1·25, für Äthylalkohol 1·3037 beträgt. 4·6222 ist eine universelle Konstante.

Im Bedarfsfalle kann die Dampfspannungskurve als Siedepunktskurve experimentell mit Hilfe des Ebullioskopes in Verbindung mit dem von uns konstruierten Manostaten[1]) aufgenommen werden.

E. Ausdehnung der Betrachtungen auf kompliziertere Gemische.

Die für binäre Gemische entwickelten Gleichungen lassen sich leicht in der Weise auf kompliziertere Gemische übertragen, dass man:

a) den passend gewählten in den Gleichungen durch grosse Buchstaben und durch die ebullioskopische Konstante E charakterisierten Bestandteil herausgreift und

b) sämtliche anderen Bestandteile des Gemisches als zweiten, durch die kleinen Buchstaben charakterisierten Bestandteil zusammenfasst. Letzteres hat additiv zu geschehen für die Grössen:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots$$
$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \cdots \qquad \text{entspr.: } n' = \cdots$$
$$g = g_1 + g_2 + g_3 + \cdots \qquad \text{entspr.: } g' = \cdots,$$

während das mittlere Molargewicht m folgendermassen zu berechnen ist:

$$m = \frac{g}{\frac{g_1}{m_1} + \frac{g_2}{m_2} + \frac{g_3}{m_3} + \cdots}.$$

entspr.: $m' = \cdots$

Auf solche Weise ist es möglich, den Einfluss eines dritten Stoffes auf das Siedegleichgewicht eines binären Gemisches zu studieren, etwa den Einfluss wasserlöslicher Salze auf die Wasserdampfdestillation organischer Stoffe, wovon im experimentellen Teil die Rede sein wird.

F. Geometrische Veranschaulichung.

Nach den obigen Erörterungen werden zum Verständnis der nebenstehenden Skizze folgende kurze Erläuterungen genügen:

1. Der Siedepunkt T_B des ersten Bestandteiles in reiner Form ist durch den Schnittpunkt a der Barometerlinie B mit der Dampfdruckkurve P_0 bestimmt.

---

[1]) E. Beckmann und O. Liesche, Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 13 (1914).

2. Der zu beobachtende Siedepunkt T_s des Gemisches liefert den Schnittpunkt b der Barometerlinie B mit der Dampfdruckkurve $P+p$, die durch Superponieren der beiden Dampfdruckkurven P und p entsteht.
3. Die Ordinate durch b führt gleichzeitig zu dem Schnittpunkt c mit der Dampfdruckkurve P_0 und liefert den zur beobachteten Siedetemperatur T_s gehörenden Wert P_0.

Die Einführung der ebullioskopischen Konstante ist nur insoweit zulässig, als das Kurvenstück $a - c$ der Dampfdruckkurve P_0 praktisch

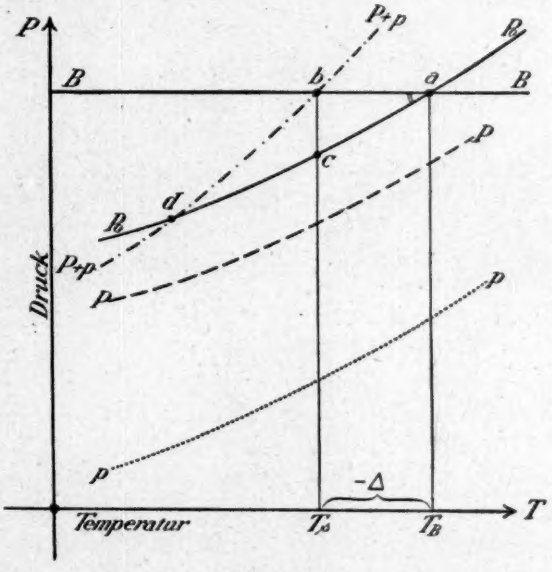


Fig. 1.

gradlinig angesehen werden darf. Denn nur dann stimmt die Steigung der Kurventangente $\left(\frac{dP_0}{dT}\right)$ im Punkte c noch hinreichend mit der Winkeltangente bei a überein.

Man erkennt leicht, wie ein Anwachsen des Dampfdruckes p des zweiten Bestandteiles die Dampfdruckkurve $P+p$ auf grössere Ordinatenwerte erhebt und damit die Punkte b und c von a entfernt. Hierdurch wird auf die Vorsicht hingewiesen, die, wie oben gezeigt, bei der Anwendung der ebullioskopischen Konstante namentlich dann notwendig ist, wenn der zweite Bestandteil einen erheblichen Dampfdruck aufweist.

Endlich sei noch auf den Schnittpunkt d der Kurve P_0 mit der Kurve $P+p$ hingewiesen. Ein solcher Schnittpunkt kann bei bestimmter Konzentration auf die Linie B des Barometerstandes fallen, wie bei Lösungen von Eisessig in Benzol von W. Nernst[1]) gefunden und von uns[2]) bestätigt wurde. Es liegt hier diejenige ausgezeichnete Konzentration vor, bei welcher, mit Ansteigen der Konzentration, Δ von negativen Werten durch den Nullwert in positive Werte übergeht (oder umgekehrt). Nach den Gleichungen (4), (9), (17), (18), (23) tritt dieser Fall dann ein, wenn der Molenbruch (aber nicht die Gewichtskonzentration!) für jeden der beiden Bestandteile in Lösung und Dampf gleich ist. Für wässerige Salzsäure z. B., die unter Atmosphärendruck siedet, ist dieser Fall bei einem Gehalt von etwa 39% HCl gegeben und ist nicht zu verwechseln mit der Konzentration des maximalen Siedepunktes (110°), bei dem eine Salzsäure von 20-42% konstant übergeht.

Wie die experimentell festgestellten Konzentrationen gleichen Molenbruches in Lösung und Dampf mit Vorteil für die graphische und rechnerische Behandlung des betreffenden Problems ausgenutzt werden können, haben wir gleichfalls an dem Beispiel der Lösung von Eisessig in Benzol gezeigt.

G. Praktische Anwendung.

Die praktische Anwendung der hier gewonnenen Gesichtspunkte und Regeln wird an einigen charakteristischen Einzelfällen in dem bald folgenden, mit Herrn C. Braune bearbeiteten experimentellen Teil gezeigt werden.

Bei der Ausführung kommt es vor allem darauf an, die theoretisch vorausgesetzten Bedingungen, d. h. ein wirkliches Gleichgewicht beim Siedevorgang zu erreichen.

Wir haben schon früher[3]) darauf aufmerksam gemacht, dass zur Erzielung richtiger Siedepunkte das Hauptaugenmerk auf eine möglichst innige Durchmischung von Dampf- und Flüssigkeitsphase zu richten ist. Durch die Beobachtung dieses Umstandes konnte die wesentliche Fehlerquelle der Ebullioskopie aufgedeckt und weitgehend beseitigt werden[4]).

Auf die gleichen Versuchsbedingungen wird es hier um so eher ankommen, als neben der Dampfphase nicht nur eine, sondern mehrere kondensierte Phasen zu berücksichtigen sind.

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Loc. cit.

[3]) E. Beckmann und O. Liesche, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 129 (1915).

[4]) E. Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 177 (1908).

Zusammenfassung.

Wir haben:

die Raoultsche Gleichung in der Form

$$P = P_0 \cdot \frac{N}{N+n} \tag{I}$$

mit dem Daltonschen Gesetz

$$P = B \cdot \frac{N'}{N'+n'} \tag{II}$$

zu der Gleichung

$$P_0 \cdot \frac{N}{N+n} = B\,\frac{N'}{N'+n'} \tag{III}$$

zusammengefasst und gezeigt, wie letztere als allgemeine Gleichung für die Ebullioskopie binärer Gemische angewandt und auf kompliziertere Gemische ausgedehnt werden kann, indem die Feststellung des absoluten Siedepunktes die Kenntnis der Grösse P_0 mit Hilfe von Dampfdrucktabellen, -kurven oder -formeln vermittelt.

Die Einführung der Siedepunktsdifferenz Δ und der ebullioskopischen Konstanten E liefert die speziellere ebullioskopische Gleichung:

$$\Delta = E(n - n'), \tag{IV}$$

deren Ableitung und Anwendung auf kleine Δ-Werte und auf die Bedingung beschränkt sind, dass n' hinter N' weit zurückbleibt.

Je nachdem man in Gleichung (III) und (IV) n' oder n gleich Null setzt, erhält man einen der beiden Grenzfälle, in denen der zweite (durch kleine Buchstaben charakterisierte) Bestandteil nicht flüchtig oder im ersten Bestandteil nicht löslich ist.

Bei der Erörterung der Gültigkeit der allgemeinen Gesetze (I), (II), (III) haben wir uns auf die Frage beschränkt, inwieweit diese einfachen Gesetze als Postulate in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz und dem Verteilungssatz zur Deutung des Molekularzustandes des zweiten Bestandteiles dienen können, oder inwieweit es notwendig bzw. zweckmässig erscheint, durch spezifische (nicht kolligative) Stoffkonstanten kompliziertere Gleichungen heranzuziehen.

Wir haben darauf verzichtet, die Herkunft der Gesetze selbst, d. h. ihre Aufstellung als empirische Regeln, sowie die verschiedenen Wege ihrer theoretischen Ableitung auf thermodynamischer oder auf kinetischer Grundlage zu diskutieren.

Nach der klassischen theoretischen Begründung des Raoultschen Satzes und seiner Verknüpfung mit den Gesetzen des osmotischen Druckes durch van't Hoff seien deshalb nur die thermodynamischen

Ableitungen von M. Planck[1]) und die kinetischen Betrachtungen von G. Jäger[2]) als besonders reine Typen der theoretischen Behandlung des Gegenstandes genannt.

Im übrigen muss betreffs des Gesamtproblems der Lösungstheorie, seiner Geschichte und seines heutigen Standes sowie der umfangreichen Literatur auf die zusammenfassenden und kritischen Darlegungen verwiesen werden, wie sie sich namentlich in den neuesten Lehrbüchern von W. Nernst[3]) und K. Jellinek[4]) vorfinden.

Solche theoretischen Erörterungen besonderer Art, die im unmittelbaren Zusammenhang mit der Deutung der einzelnen Versuchsdaten stehen, mögen dem experimentellen Teil vorbehalten bleiben.

---

[1]) Thermodynamik, 6. Aufl. Leipzig 1921.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 275 (1919).
[3]) Theoretische Chemie, 8. bis 10. Aufl. Stuttgart 1921.
[4]) Lehrb. d. physik. Chemie II, 2. Stuttgart 1915.

Berlin-Dahlem, den 15. Juli 1921.

Die Anwendung der Theorie der Allotropie auf elektromotorische Gleichgewichte IV[1].

Von

A. Smits.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 13. 7. 21.)

Seit der dritten Abhandlung über diesen Gegenstand habe ich die theoretischen Betrachtungen bezüglich der elektromotorischen Gleichgewichte und die hierbei sich anschliessenden Experimente fortgesetzt. — Die Resultate publizierte ich in den „Verslagen der Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam". Bei dieser weiteren Entwicklung stellte sich heraus, dass in dem schon veröffentlichten Teil einige Fragen sich besser, einfacher und gleichzeitig scharfer behandeln liessen. — So z. B. die Polarisationserscheinungen bei Wasserstoff-, Sauerstoff- und Halogenentwicklung[2]. Dieses allein bildete schon einen genügenden Grund, um in dieser Zeitschrift die Veröffentlichung des weiteren Studiums fortzusetzen, doch inzwischen habe ich das ganze Studium in „Die Theorie der Allotropie" publiziert, so dass ich jetzt darauf hinweisen kaun, und eine Veröffentlichung in dieser Zeitschrift überflüssig geworden ist. — Nur für eine bestimmte Erscheinung, besprochen unter „Das elektromotorische Verhalten der Metalle, sobald sie von Säuren angegriffen werden"[3], gilt dieses nicht.

Wie in der „Bemerkung" am Schlusse des Buches mitgeteilt worden ist, hat sich nämlich bei Fortsetzung der Versuche herausgestellt, dass die auf S. 403—405 mitgeteilten Resultate etwas anders interpretiert werden müssen. Um dieses zu zeigen, will ich anfangen darauf hinzuweisen, dass die EX-Figuren nur sehr schematisch an-

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 743 (1914); **90**, 723 (1915); **92**, 1 (1916).

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, Seite 33 soll oben stehen: „Denn durch eine Verzögerung der Abspaltung von Elektronen aus Cl' wird in der Oberfläche der Chlorelektrode die Konzentration der Chlorionen zu gross und der Elektronen zu klein sein.

[3] Die Theorie der Allotropie S. 399. Johann Ambrosius Barth, Leipzig (1921).

gegeben sind, und dass entsprechend der Gleichung

$$E = -\frac{0.058}{\nu} \log \frac{L_M}{(M_L^{\nu\cdot})} - 2.8$$

die Potentiallinien, welche bei a bzw. b anfangen (s. Fig. 1), grösstenteils einen beinahe horizontalen Verlauf besitzen, um erst bei Näherung der Achse der anderen Komponente immer stärker zu steigen.

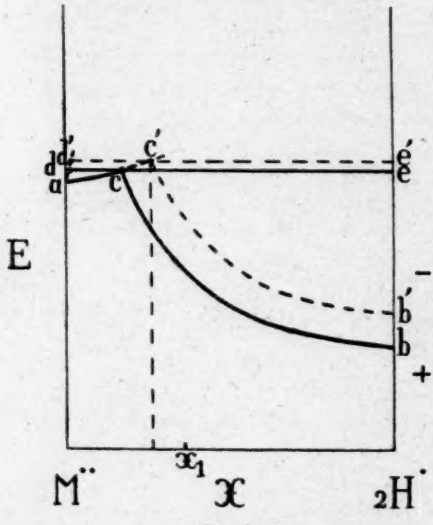


Fig. 1.

Der Teil acc' der Potentiallinie des Metalles ist also beinahe horizontal, so dass, auch wenn der Wasserstoff stark im Bildungszustand verkehrt und die Potentiallinie $b'c'$ ziemlich hoch oberhalb bc liegt, das Potential des neuen Dreiphasengleichgewichts $d'c'e'$ praktisch zusammenfällt mit dem Potential des Dreiphasengleichgewichts, das auftreten würde, wenn der Wasserstoff in innerem Gleichgewicht wäre, welches in der Fig. 1 durch die Linie dce angegeben ist. Es ist versäumt worden, dieses am Schluss der beiden Kapitel 23 und 24 ausdrücklich zu betonen[1]). (Nur wenn, was ein Ausnahmefall sein würde, das Dreiphasengleichgewicht Metall-Wasserstoff-Elektrolyt zwischen a und b läge, würde der Bildungszustand des Wasserstoffs einen grossen Einfluss auf das gemessene Dreiphasenpotential ausüben, aber dann würde auch die Verstörung des Metalles und der Bildungszustand des Wasserstoffs das Potential in derselben Richtung beeinflussen.) Zusammenfassend können wir also sagen, dass, wenn das Metall eine oberflächliche Verstörung erleidet, während der Wasserstoff in innerem Gleichgewicht verkehrt, das Potential immer weniger negativ wird. — Im entgegengesetzten

[1]) Es leuchtet ein, dass, wenn der Elektrolyt des Dreiphasengleichgewichts c stark an der Wasserstoffseite liegt, d. h. wenn das Metall ein edles ist und die betrachtete Lösung eine reine Säurelösung oder eine Lösung mit einer relativ grossen Wasserstoffionenkonzentration ist, bei kathodischer Polarisation eine Verschiebung der Linie bc nach aufwärts eine beinahe ebenso starke Erhöhung des Dreiphasenpotentials veranlassen, oder mit anderen Worten der Bildungszustand des Wasserstoffs in diesem Fall einen deutlichen Einfluss ausüben wird. —

Falle, d. h. wenn das Metall seinen inneren Gleichgewichtszustand aufrecht erhält, der Wasserstoff sich jedoch nicht in inneres Gleichgewicht setzen kann, so dass die Wasserstoffphase im Bildungszustand verkehrt, muss das Potential bei der gewöhnlichen Lage, wie Fig. 1 zeigt, etwas negativer werden, doch dieser Betrag muss aus den dort angegebenen Gründen immer äusserst klein sein, so dass wir diesen Einfluss hier vernachlässigen können[1]).

Wenn also das Potential bei der Lösung eines Metalls in einer verdünnten sauren Lösung einer seiner Salze eine relativ starke Änderung in positiver Richtung zeigt, so weist dieses, ausgenommen den Ausnahmefall, auf eine Verstörung der Metalloberfläche hin[2]). Zeigt das Potential aber in einer z. B. 0·1 norm. sauren Salzlösung eine deutliche Änderung in negativer Richtung, so ist es sicher, dass dieses Verhalten nicht dem Bildungszustand des Wasserstoffs zugeschrieben werden kann. Die Ursache dieser Erscheinung kann erstens darin gelegen sein, dass das Metall in der Lösung vor der Hinzufügung der Säure einigermassen in edler Richtung verstört war, und dass diese Verstörung nach der Hinzufügung der Säure, ungeachtet der rascheren Auflösung, geringer geworden ist. Dieses ist natürlich allein dann möglich, wenn die Säure ein positiver Katalysator ist, oder wenn sie imstande ist, einen negativen Katalysator weg zu schaffen. Eine Möglichkeit dafür scheint in der Tat da zu sein. Aus der Gleichung

$$O_{2_L} + 2H_2O_L + 4\Theta_L \rightleftarrows 4OH'_L$$

ergibt sich nämlich, dass, wenn wir einen Augenblick annehmen, dass das Metall in innerem Gleichgewicht und (Θ_L) in der Grenzschicht, bei konstanter (M''_L), also auch konstant ist, geschrieben werden kann

$$(O_2) = K'(OH')^4.$$

Hieraus sehen wir also, dass durch Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration die Sauerstoffkonzentration in der Grenzschicht stark abnehmen wird. Da nun Sauerstoff ein äusserst starker negativer Katalysator ist, wird es möglich sein, dass, obwohl das Metall bei Erhöhung der Säurekonzentration stärker angegriffen wird, die hiermit begleitete Verminderung der Konzentration des hemmenden Sauerstoffs Ursache ist, dass die Verstörung des Metalles kleiner wird und also eine stärkere Näherung zu dem Gleichgewichtspotential eintritt.

---

[1]) Anders liegt die Sache, wenn Wasserstoff oder ein anderes Gas elektrolytisch an einer unangreifbaren Elektrode entwickelt wird. — In einer nächsten Abhandlung komme ich noch darauf zurück.

[2]) Wäre das Metall durch eine gesättigte Lösung seines Hydroxyds umgeben, so würde hier, bei zunehmender Wasserstoffionenkonzentration, nur eine schwache Änderung in positiver Richtung möglich sein.

Zweitens kann ein Negativerwerden des Potentials seinen Grund finden in einer starken Ionenkomplexbildung. Es leuchtet ein, dass, wie dem auch sei, es bei diesen Angreifungsversuchen empfehlenswert ist, sie in einer Stickstoffatmosphäre auszuführen. Gibt das Metall aber auch schon vor der Säurehinzufügung eine starke Wasserstoffentwicklung, so wird man beim Arbeiten in einer Stickstoffatmosphäre das Potential selbstverständlich nur wenig stärker negativ finden als in einer Luftatmosphäre.

Versuche mit Zink.

Zink wurde in eine Zinkchloridlösung getaucht, in der ein Rührer eine intensive Rührung bewirkte. Man bestimmte dann das Potential des Metalls in bezug auf 1 norm. Kalomelelektrode. Nach den Berechnungen im theoretischen Teil muss Zink aus wässerigen Salzlösungen, in welchen $(Zn^{\cdot\cdot}) = 1$ ist, Wasserstoff entwickeln, oder mit anderen Worten: die Zusammensetzung der Lösung liegt, wenn wir die relative Konzentration der Metall- und Wasserstoffionen ins Auge fassen, sicherlich rechts von dem Punkte c in der EX-Figur. — Wir messen also von Anfang an das Potential eines Dreiphasengleichgewichts, weil das Metall angegriffen wird, und es ist also möglich, dass das Metall schon vor der Hinzufügung der Säure verstört ist.

Die Versuche mit Zink in einer Zinksulfatlösung von $^1/_2$ Grammol pro Liter gaben nun folgendes Resultat:

Versuche in einer Stickstoffatmosphäre.

Potentials des Zinks bei 18° in bezug auf die 1 norm. Kalomelelektrode in Lösungen von Zinksulfat von folgender Zusammensetzung:

$\pm\,^1/_2$ Grammol gelöst in 1 l reinem Wasser	$\pm\,^1/_2$ Grammol gelöst in 1 l 0·05 n. H_2SO_4	$\pm\,^1/_2$ Grammol gelöst in 1 l 0·1 n. H_2SO_4	$\pm\,^1/_2$ Grammol gelöst in 1 l 0·5 n. H_2SO_4
— 1·077 V.	— 1·077 V.	— 1·077 V.	— 1·079 V.

$\pm\,^1/_2$ Grammol gelöst in 1 l 1 n. H_2SO_4	$\pm\,^1/_2$ Grammol gelöst in 1 l 1 n. K_2SO_4
— 1·081 V.	— 1·078 V.

Diese Resultate, welche, wenn man mit einer sorgfältig geätzten Zinkelektrode arbeitet, gut reproduzierbar sind, zeigen also, dass das

Potential des Zinks bei der Angreifung durch Schwefelsäure unterhalb der Säurekonzentration von 0·5 norm. gar nicht und dort oben nur äusserst schwach beeinflusst wird in dem Sinne, dass es ein paar Millivolt negativer wird.

Die Angreifungsversuche in Salzsäure-Zinkchloridlösungen gaben folgendes:

Versuche in einer Stickstoffatmosphäre.

Potentials des Zinks bei 18° in bezug auf die 1 norm. Kalomelelektrode in Lösungen von Zinkchlorid von folgender Zusammensetzung:

± ½ Grammol gelöst in 1 l reinem Wasser	± ½ Grammol gelöst in 1 l 0·05 n. *HCl*	± ½ Grammol gelöst in 1 l 0·1 n. *HCl*	± ½ Grammol gelöst in 1 l 0·5 n. *HCl*
— 1·060 V.	— 1·060 V.	— 1·062 V.	— 1·081 V.

± ½ Grammol gelöst in 1 l 1 n. *HCl*	± ½ Grammol gelöst in 1 l 1 n. *KCl*
— 1·098 V.	— 1·062 V.

Diese Tabelle zeigt, dass eine Säurekonzentration von 0·1 norm. *HCl* noch ohne Einfluss auf das Potential ist, dass aber bei 0·5 norm. *HCl* bzw. 1 norm. *HCl* eine Verschiebung von 0·021 bzw. 0·038 V. in der negativen Richtung auftrat. Um den Einfluss des Sulfations bzw. des Chlorions besonders zu untersuchen, wurde dieselbe Quantität Zinksulfat bzw. Zinkchlorid gelöst in 1 l einer 1 norm. Kaliumsulfat- bzw. Kaliumchloridlösung und darauf das Zinkpotential gemessen. Auf diese Weise wurde — 1·078 bzw. — 1·062 V. gefunden, woraus erhellt, dass ein Einfluss der Sulfat- bzw. Chlorionen nicht merkbar ist. Obengenannte Verschiebung können wir also nur dem Einfluss der Wasserstoffionen zuschreiben. Von welcher Art die Wirkung der Wasserstoffionen ist, darüber wünsche ich mich hier noch nicht auszusprechen, weil erst abzuwarten ist, welche Resultate bei der Fortsetzung dieser Versuche, welche nur als vorläufige zu betrachten sind, mit anderen Metallen erhalten werden sollen.

Amsterdam, Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität. Juli 1921.

Über die Labgerinnung der Milch als Reizleitungsvorgang.

Von

Emil Baur und Eugen Herzfeld.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen 23. 7. 21.)

Jede Autokatalyse vermag Anlass zu geben zu einer isotherm sich fortpflanzenden Reaktionswelle. Aus dem anorganischen Bereiche hat R. Luther[1]) interessante Beispiele für diese räumliche Fortpflanzung chemischer Reaktionen im homogenen System angegeben, zugleich mit dem Hinweis darauf, dass die biologische Reizleitung sich vielleicht eines solchen Chemismus bediente. Sollte auch, wie W. Nernst[2]) in der Besprechung dieses Gedankens hervorhob, die Geschwindigkeit der Reizleitung speziell im Nerven zu gross sein, um sie ohne weiteres durch autokatalytische Ausbreitungsvorgänge verstehen zu können, so vermöchte die Autokatalyse doch wenigstens Reizleitungen im nichtnervösen Gewebe zwanglos darzustellen. Dass Autokatalysen im lebenden Gewebe in allgemeiner Verbreitung vorkommen, dürfen wir als gewiss ansehen, namentlich seit erkannt worden ist, dass die Autolyse und die fermentative Proteolyse zu dieser Klasse von Vorgängen gehören. Wie E. Herzfeld[3]) zeigen konnte, besitzen einerseits die Abbauprodukte der Eiweisse proteolytische Eigenschaften und andererseits die proteolytischen Fermente die Eigenschaften von Eiweissabbauprodukten. Man muss daher erwarten, dass eine peptische oder tryp-

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 596 (1906).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 599 (1906).
[3]) Biochem. Zeitschr. **64**, 103–105 (1914); **68**, 402–435 (1915); **70**, 262–268 (1915).

tische Verdauung, die an einer Stelle eingeleitet wird, bei passender Anordnung eine räumliche Ausbreitung erfährt.

Ob dies zutrifft, versuchten wir zu prüfen. Unter den Objekten, die man hierzu verwenden könnte, schien uns die Gerinnung des Blutes in erster Linie geboten, weil es von Hause aus schon alles enthält, was zum Vollzug der beabsichtigten Autokatalyse vorhanden sein muss. Das Blut gerinnt spontan, aber es gibt zahlreiche, die Gerinnung befördernde, als Reiz oder Auslösung wirkende Ursachen, die leicht zu lokalisieren sind. Es war also nachzusehen, ob die Gerinnung von einer solchen Stelle aus sich fortpflanzt. Wegen der spontanen Gerinnung ist aber der zur Verfügung stehende Zeitraum zu kurz, so dass wir einen anderen Untersuchungsgegenstand heranziehen mussten.

Die Gerinnung des Blutes besteht in der Ausflockung des Fibrins unter der vereinigten Wirkung von Thrombin und Calciumion. Das Thrombin hat den Charakter höherer Eiweissabbauprodukte (Polypeptide) und erscheint im Blute nach den Untersuchungen von E. Herzfeld und R. Klinger[1]) als hervorgegangen aus einer beginnenden Autolyse gewisser Blutbestandteile (Bluteiweisse, Blutplättchen usw.). Der Umstand, dass dieser Vorgang ein autokatalytischer sein sollte, ist der Grund, weswegen man unter geeigneten Umständen eine Fortpflanzung der Gerinnung erwarten dürfte.

Nun hat die Gerinnung der Milch durch Lab mit derjenigen des Blutes durch Thrombin die grösste Ähnlichkeit. Andererseits ist das Lab aufs engste mit Pepsin verwandt. Erweist sich das eine als ein Gemisch von Polypeptiden, so wird es auch das andere sein. Ebenso nahe stehen sich ihre Wirkungen. Denn auch die Milchgerinnung ist ein unter der vereinigten Wirkung von Ferment und Calciumion zustande kommender Flockungsvorgang[2]).

Man weiss, dass das Kasein durch Lab nicht nur koaguliert, sondern auch ein wenig abgebaut wird[3]). Diese Abbauprodukte findet man als „Molkenproteide“ in den Molken. Die Frage, die wir uns zu stellen hatten, war nun die: Sind in den Molken solche Abbauprodukte enthalten, welche eine labende Wirkung besitzen? Nur wenn dies der

---

[1]) Biochem. Zeitschr. **71**, 391—405 (1915); **75**, 145—188 (1916); **82**, 289—309 (1917).

[2]) Ultramikroskopisch verfolgbar. Vgl. Kreidl und Neumann, Pflügers Archiv **128**, 523 (1908).

[3]) Über diesen, von O. Hammarsten entdeckten Abbau vgl. z. B. E. Petry, Über die Einwirkung des Labfermentes auf Kasein, Hofmeisters Beitr. **8**, 339 (1906); K. Spiro, Beeinflussung und Natur des Labungsvorganges, Hofmeisters Beitr. **8**, 365 (1906).

Fall ist, sind die Voraussetzungen zur autokatalytischen Ausbreitung der Labung vorhanden.

Die Literatur[1]) gibt darüber keine ausreichende Auskunft. Es ist nur geprüft worden, ob das zugesetzte Lab ganz oder teilweise in den Molken wieder erscheint, mit dem Ergebnis, dass die Labkonzentration in der Molke kleiner sei als diejenige, die der Milch zur Gerinnung zugesetzt wurde[2]). Der fehlende Rest soll am Käse adsorbiert sein, daran erkennbar, dass der Käse, wenn er sofort nach der Fällung mit labarmer oder labfreier Molke extrahiert wird, an diese wieder Lab abgebe[3]). Die Versuche gestatten jedenfalls nicht, die Frage zu entscheiden, ob während der Labung aus der Milch noch etwas Lab hinzu geliefert wird.

Von vornherein hat es nicht den Anschein, als ob ein derartiger Effekt existiere, denn wenn Milch, durch Wasserstoffsuperoxyd sterilisiert und davon durch Blutkatalase später wieder befreit, der Autolyse unterworfen wird, tritt keine Selbstgerinnung ein, obwohl die partiell abgebaute Milch nachträglich immer noch labbar ist[4]). Aber das Ausbleiben der Selbstgerinnung bei solchen Versuchen könnte auf irgendeinem Nebenumstand beruhen, der verhindert, dass die „Selbstlabung" voll zur Auswirkung gelangt. Bei dieser Sachlage schien es geboten, einen der obigen Frage eigens angepassten Versuch sprechen zu lassen.

Gerinnungsversuche mit Molke.

Man pflegt die Labkonzentration durch die Gerinnungszeit zu messen nach dem Gesetz

$$L \cdot T = \text{konst.}$$

---

[1]) Von den zusammenfassenden Bearbeitungen haben wir folgende zu Rate gezogen: E. Fuld, Über Milchgerinnung durch Lab, Ascher-Spiros Ergebnisse der Physiol. **1**, 468—504 (1902) Wiesbaden; A. Schlossmann und St. Engel, Milchgerinnung, Oppenheimers Handb. d. Biochemie III 1, 404—432 (1910), G. Fischer, Jena; C. Oppenheimer, Fermente und ihre Wirkungen, S. 553—593 (1910) Leipzig; R. O. Herzog, Physikalische Chemie der Elemente, in Oppenheimers Fermente und ihre Wirkungen, S. 1015—1020.

[2]) Reichel und Spiro, Fermentwirkung und Fermentverlust, Hofmeisters Beitr. **6**, 68—86 (1905); E. Fuld und L. Pincussohn, Über Fermentverteilung und Fermentverlust, Biochem. Zeitschr. **9**, 318—329 (1908).

[3]) Nach Fuld und Pincussohn, loc. cit., S. 325. Die Berechnungsgrundlage ist zweifelhaft, da der beim abgeschleuderten Käse verbleibende Molkenrest so verrechnet wird, als gehöre das in ihm enthaltene Lab vollständig zum adsorbierten Anteil.

[4]) A. J. J. Vandevelde, de Waele und Sugg, Über proteolytische Enzyme der Milch, Hofmeisters Beitr. **5**, 571—581 (1904).

(L = Labkonzentration, T = Gerinnungszeit). Diese empirische Beziehung ist in weitem Intervall (von wenigen Sekunden bis zu einigen Stunden) geprüft[1]). Um ihre Bedeutung zu würdigen, muss man beachten, dass unter T die Zeit der beginnenden Gerinnung verstanden ist[2]), d. h. es soll die Zeit beobachtet werden, wo die ursprüngliche Konzentration C des Kaseins erst um einen Bruchteil dC abgenommen hat. Der Umstand, dass die Geschwindigkeit einer Koagulation, wie aus den Untersuchungen von H. Freundlich[3]) hervorgeht, einen autokatalytischen Verlauf nimmt, bringt es mit sich, dass die Zeit der eben merklichen Koagulation bei hohem Fermentgehalt praktisch zusammenfällt mit der völligen Gerinnung, und auch bei sehr verdünntem Ferment noch annähernd übereinstimmende Zustände zu erfassen ge-

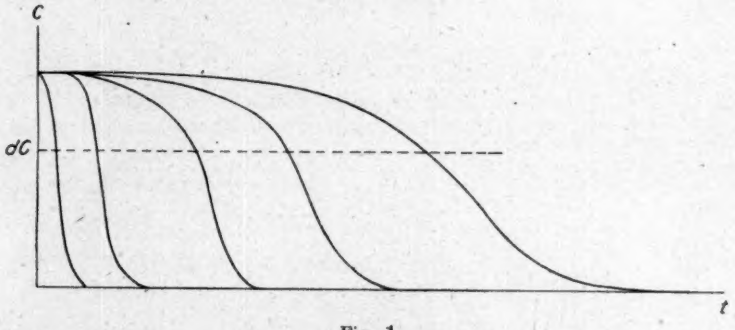


Fig. 1.

stattet, wie ein Blick auf die schematischen Kurven der Fig. 1 erkennen lässt. Vermutlich fällt die Zeit des äusserlich wahrnehmbaren Beginns der Gerinnung nahe zusammen mit dem Wendepunkt der Koagulationskurven. Durch Messung der Zähigkeit kann der Beginn bis zur Hälfte der so definierten Gerinnungszeit zurückverfolgt werden[4]). Nun ist die Gerinnungsgeschwindigkeit Funktion der Konzentration von Kasein (C),

[1]) E. Fuld, Über die Milchgerinnung durch Lab, Hofmeisters Beitr. **2**, 177 (1902).

[2]) „Man rührt sanft mit dem Thermometer und beobachtet die Zeit bis zum Auftreten von feinen Flocken hinter dem Thermometer." Vorschrift zur Bemessung der Stärke von Lab in der Praxis. Nach W. Fleischmann, Lehrbuch der Milchwirtschaft, 4. Aufl., Leipzig 1908, S. 280.

[3]) H. Freundlich und N. Ishizaka, Die Koagulationsgeschwindigkeit von $Al(OH_3)$-Solen, Kolloid-Zeitschr. **12**, 230—238 (1913); J. A. Gann, Über die Koagulationsgeschwindigkeit des $Al(OH)_3$-Sols, Kolloidchemische Beihefte **8**, 64—137 (1916).

[4]) H. Reichel und K. Spiro, Beeinflussung und Natur des Labungsvorganges, Hofmeisters Beitr. **8**, 15—26 (1906).

Lab (L), Wasserstoffion ($H^{\cdot}$) und Calciumion ($Ca^{\cdot\cdot}$), so dass wir anzusetzen haben:

$$-dC = \text{prop. } f[(L)\cdot(C)\cdot(H^{\cdot})(Ca^{\cdot\cdot})]\,dt.$$

Bezüglich des Einflusses des Wasserstoffions geht aus einer Arbeit von W. van Dam[1]) hervor, dass die Geschwindigkeit zwischen

$$H^{\cdot} = 5\cdot 10^{-5} \quad \text{bis} \quad H^{\cdot} = 3\cdot 10^{-4}$$

der $H^{\cdot}$-Konzentration proportional ist; das Kasein wirkt nach demselben Autor schwächer als proportional seiner Menge, vermutlich also nach einer gebrochenen Potenz seiner Konzentration. Etwas ähnliches scheint auch für das $Ca^{\cdot\cdot}$ zu gelten, während H. Reichel und K. Spiro[2]) innerhalb gewisser Grenzen Proportionalität zur Konzentration von C und $Ca^{\cdot\cdot}$ finden. Setzen wir für gegebene Milch diese Faktoren konstant und beachten, dass dC in den zu vergleichenden Versuchen einen gleichen Betrag haben soll, so heisst also

$$L\cdot T = \text{konst.},$$

dass das Lab proportional seiner Konzentration wirkt[3]).

Die akkumulative Wirkung von Lab und $Ca^{\cdot\cdot}$ scheint ganz ähnlich zu liegen, wie die bei der Flockung von Ferrihydroxydsolen durch Albuminsole und passende Ionen nach Brossa und Freundlich[4]). Es wäre zu erwarten, dass das Lab durch Adsorption aus der Lösung ausscheidet und somit „verbraucht" wird. Wie schon oben erwähnt, ist bei starker Labung und kurzer Gerinnungszeit ein derartiger Verbrauch auch gefunden worden. Es kann aber sein, dass durch den mit der Koagulation einhergehenden, besonders von H. Freundlich[5]) untersuchten Adsorptionsrückgang gegen Ende der Gerinnung die Fermentadsorption unter Umständen auf ein sehr bescheidenes Mass zurückgeführt. Uns ist ein Adsorptionsrückgang in unseren Versuchen

---

[1]) Beiträge zur Kenntnis der Labgerinnung, Zeitschr. f. physiol. Chemie **58**, 295 bis 330 (1908).

[2]) Beeinflussung und Natur des Labungsvorganges, Hofmeisters Beitr. **7**, 485—507 (1906).

[3]) In bemerkenswertem Gegensatz zu den höheren Potenzen bei der Flockung durch Salze in den Untersuchungen Freundlichs, loc. cit.

[4]) A. Brossa und H. Freundlich, Flockung und Peptisierung von Albuminsolen durch Suspensionskolloide in elektrolythaltigen Lösungen, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 306—337 (1915).

[5]) H. Freundlich und H. Schucht, Über die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 660—680 (1913); H. Freundlich und E. Hase, Über die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 417—463 (1915).

bisher noch nicht begegnet, in der Technik aber scheint er gelegentlich bemerkt worden zu sein[1]).

Alle genannten Umstände müssen beachtet werden, wenn aus der Gerinnungsdauer auf die wirkende Fermentmenge geschlossen wird.

Wir sind nun so verfahren, dass wir fortschreitend mit Molken von Molken labten und bestimmten, ob die Gerinnungszeit proportional der vollzogenen Verdünnung des ursprünglich genommenen Labs zunahm oder aber schneller oder langsamer. Im letzteren Fall durfte eine Neubildung von Lab ausgesprochen werden. Dies ist es nun auch, was wir fanden.

Zu den Versuchen diente Kälbermagenextrakt, hergestellt nach der Vorschrift von Soxhlet[2]) und Magermilch, die uns von den Vereinigten Züricher Molkereien in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt wurde. Die Gerinnungen wurden im Thermostaten bei 37° vorgenommen. Als Gerinnungszeit wird diejenige notiert, wo ein am Glasstab herausgenommener und an der Wand des Glases, das die Milch enthält, abgestreifter Tropfen beim Herabrollen einen Fleck von Gerinnseln hinterlässt. Die ersten feinen, noch nicht haftenden Flocken treten kurz vorher auf. Bis zum Dicklegen vergeht dann noch $^1/_2$ bis 20 Minuten in den äussersten Fällen, nämlich bei Gerinnungszeiten von weniger als 10 und mehr als 200 Minuten.

Gleichmässige Beschaffenheit der bis zum Gebrauch in Eis verpackten Magermilch, die frisch von der Zentrifuge bezogen wurde, ist bis zu einem gewissen Grade durch die bei der Verarbeitung grosser Quantitäten stattfindende Durchmischung gewährleistet. Eine Kontrolle auf die Beschaffenheit der Milch ergibt die Zeit, in der dieselbe im Thermostaten bei 37° durch Säuerung zu gerinnen beginnt. Unsere Magermilch pflegte nach 6 Stunden, gegen blaues Lackmuspapier geprüft, spurenweise sauer, nämlich eben erkennbar rotviolett zu reagieren. Die frische Magermilch reagiert auf blaues Lackmuspapier

[1]) „Bereits A. Mayer (Bestimmung der Wirksamkeit des Labfermentes, Milchzeitung [1881]) hat gezeigt, dass frischer Käse fast das ganze Lab einschliesst, ähnlich also anderen frischen Niederschlägen, Magnesium-Karbonat usw., welche nach dem Stehen ebenfalls das Enzym wieder loslassen". E. Fuld, Hofmeisters Beitr. **2**, 181 (1902). — Ähnliche Wirkungen kennt man auch bei der Blutgerinnung.

[2]) Siehe W. Fleischmann, Lehrbuch der Milchwirtschaft, 4. Aufl., Leipzig 1908, S. 283. Ein aufgeblasener, getrockneter Labmagen vom Kalb wird in etwa 1 qcm grosse Stücke zerschnitten und auf je 100 g Magen 1 l Wasser, 50 g *NaCl* und 40 g Borsäure zugesetzt und unter gelegentlichem Umschütteln 5 Tage stehen gelassen. Hierauf wird noch 50 g *NaCl* auf das Liter zugesetzt, absitzen gelassen und die schleimige Lösung abgezogen.

genau neutral, nämlich violett. Etwa nach 7 Stunden bemerkt man bei inzwischen nach Rot übergegangener Lackmusreaktion die ersten Gerinnsel auf dem Boden und an den Wandungen des Glases. Wenn Säuregerinnung einmal eher eintrat, wurden die mit solcher Milch erhaltenen Gerinnungsdaten verworfen. Die beobachteten Gerinnungszeiten überschritten selten 4 Stunden; erst nach mehr als 4 Stunden reagiert das Testpapier deutlich rotviolett; wir dürfen also die $H^{\cdot}$-Konzentration wenigstens für die ersten 3 Stunden als praktisch konstant erachten. Das Anwachsen der Milchsäureproduktion geht exponentiell, zuerst langsam, dann beschleunigt; dem langsamen Anstieg entspricht ein noch langsamerer in der $H^{\cdot}$-Konzentration, da die Salze der Milch (Karbonate, Phosphate) als Puffermischung wirken. Setzt man zu 100 ccm frischer Magermilch 10 ccm saure Molken, so wird die Gerinnungsdauer auf 5—6 Stunden herabgesetzt. Von dem Versuch, die Bakterienflora durch Toluol, Thymol oder nach E. Fulds Vorschlag durch Senföl in ihrer Entwicklung zu hemmen, mussten wir Abstand nehmen, da deutliche Fermentschädigungen damit verbunden sind. Durchaus wirksam kann der Säuerung durch Senföl begegnet werden, aber nach längerer Einwirkung des Senföls wird die Milch gegen eine schwache Labdosis völlig unempfindlich.

Der Gang der Versuche ist nun folgender: In 100 ccm Magermilch, im Thermostaten vorgewärmt, werden einige Kubikzentimeter des Kälbermagenextraktes eingerührt, wodurch die Milch in wenigen Sekunden dickgelegt wird. Dann lässt man dem Käse etwa $^1/_4$ Stunde Zeit zur Verfestigung und beginnenden Retraktion, hierauf wird durch Leintuch filtriert (Trichter, Wittsche Filterscheibe, darüber das Leintuch), von der gewonnenen Molke I wird 1 ccm zu 100 ccm Milch gegeben, so dass diese $^1/_{100}$ der ursprünglichen Labmenge erhält, und die Gerinnungszeit gemessen; mit dem Käse wird wie oben verfahren: Molke II. Von dieser gibt man 11 ccm zu 100 ccm Milch; die Labverdünnung ist jetzt $^1/_{10}$ der vorhergehenden. In dieser Weise fortfahrend enthält z. B. Molke V nur $^1/_{1000}$ des Labgehaltes der Molke II; d. h. die Gerinnungszeit müsste z. B. statt 8 Minuten 8000 Minuten betragen, sie wäre wegen der nach rund 450 Minuten einsetzenden Säuregerinnung nicht mehr abzuwarten. Durch die Verdünnung der Milch mit Molke tritt eine Konzentrationsverminderung des Kaseins um 10% ein, wodurch die Gerinnungszeiten unter sonst gleichen Umständen länger werden, jedoch ist dieser Einfluss wohl eher als kleiner anzusehen, als der entgegengesetzt wirkende der langsam anwachsenden $H^{\cdot}$-Konzentration.

Die folgende Tabelle 1 enthält die Bestimmungen der Gerinnungszeiten in Abhängigkeit von der durch die beschriebene Überimpfung hervorgebrachten Labverdünnung. Die in den einzelnen Spalten untereinanderstehenden Zahlen sind die Gerinnungszeiten der voneinander abstammenden Überimpfungen. Eingeklammert sind die Zahlen dann, wenn die betreffende Molke nicht unmittelbar vor ihrer Verwendung erhalten worden war, sondern bis zum anderen Tag gestanden hatte (über Nacht im Eisschrank). Man bemerkt dann gewöhnlich eine gewisse Beschleunigung, die vielleicht durch inzwischen gebildete Säure verursacht ist, aber auch „reell" sein könnte, d. h. eine Selbstverstärkung in der Labkraft der Molke vorstellen könnte.

Tabelle 1.

In der Verdünnung	100 ccm Magermilch enthalten ccm Lab:														
	0·06		0·04					0·03	etwa 0·03			0·02			
	Gerinnungszeit in Minuten:														
1	5·0	5·0	8·0	(8·0)	8·5	8·5	8·5	8·5	11	12·5	12·5	12·5	17	17	17·5
10	43	45	53		65 (45)	68 (51)	67 (47)	66 (46)	83	95	95	104	140 (134)	144 (121)	141 (132)
100	—	—			250, 182	(155) (218)	245 (210)	247, 267	(170)	—	—	—	246	—	—
1000	—	—			260, 220	(221) 215	(244 204	(212)	—	—	—	—	—	—	—
10000	—	—			—	181	—	187	—	—	—	—	—	—	—

Man sieht, dass schon die Labverdünnung 1 : 10 eine Verstärkung ergibt, noch mehr die Labverdünnung 1 : 100, und dass die Gerinnungsdauer für die höheren Labverdünnungen konstant bleibt. Das in diesen Molken vorhandene Lab ist praktisch vollständig neugebildetes, aus der Milch stammendes Lab.

Tabelle 2 enthält die Mittelwerte der Gerinnungszeiten nebst deren Logarithmen. Zur Mittelbildung sind nur die nicht eingeklammerten Werte verwendet worden.

Tabelle 2.

	0·04 ccm Lab		0·03 ccm Lab		0·02 ccm Lab	
log v	t_{Mittel}	log t	t_{Mittel}	log t	t_{Mittel}	log t
0	8·33	0·92	12·1	1·08	17·2	1·24
1	67	1·83	94	1·97	142	2·15
2	240	2·38	—	—	246	2·39
3	225	2·35	—	—	—	—
4	184	2·26	—	—	—	—

Fig. 2 gibt deren graphische Veranschaulichung. Die Geraden zeigen die Gerinnungszeiten an, die man hätte finden müssen, wenn Lab weder gebildet wird, noch verschwindet. Die Abweichung der Kurven nach unten ist ein Mass für die Neubildung. Die schliessliche Konstanz deutet an, dass die Milch aus sich heraus unter den Umständen des Versuchs eine bestimmte und begrenzte Labmenge erzeugt. Die Horizontale stellt die Zeit der spontanen Säuregerinnung dar.

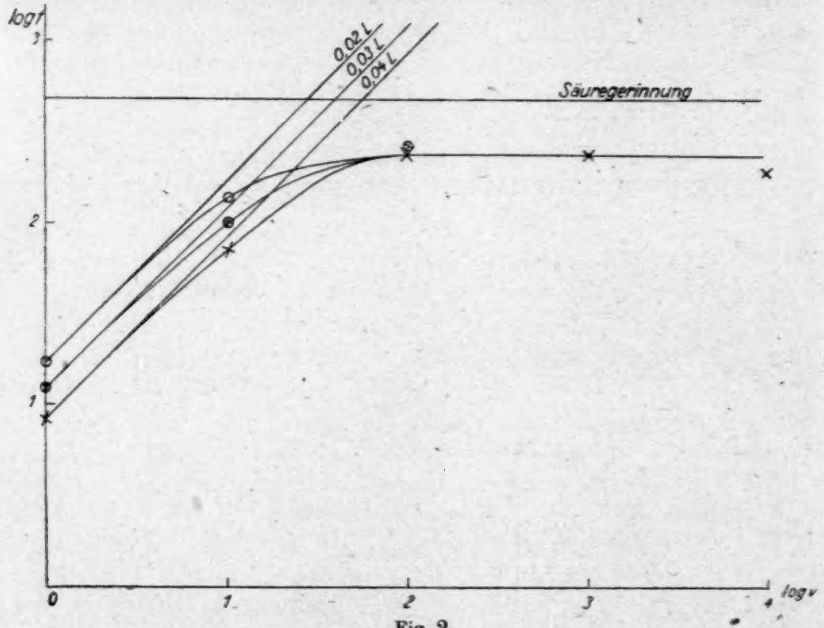


Fig. 2.

Die Versuche bedürfen noch der Verschärfung durch elektrometrische Messung der $H^{\cdot}$-Konzentration und durch viskosimetrische Messung der Gerinnungsgeschwindigkeit. Wir glauben aber, dass auch die hier zur Orientierung verwendete ungefähre Messung qualitativ offenbar macht, dass die gesuchte autokatalytische Neubildung von Lab in der Milch tatsächlich vorhanden ist. Ein Widerspruch mit der von anderer Seite[1]) gefundenen Labadsorption mit unseren Befunden braucht nicht vorhanden zu sein, da bei unserem Verfahren der Adsorptionsrückgang wahrscheinlich schon abgelaufen war und da der Adsorptionseffekt im Gebiete der höheren Labverdünnungen eben durch die Neubildung vermutlich verwischt wird.

[1]) Loc. cit.

Fortleitung der Gerinnung.

Für diese durch die proteolytische Labwirkung angeregte Labvermehrung suchten wir nun die Bestätigung zu erhalten, indem wir die räumliche Ausbreitung einer lokal eingeleiteten Labgerinnung nachzuweisen unternahmen. Wir verwendeten zu diesem Zweck wagerechte Kapillarröhren mit Hahn und Ampullen an den Enden wie Fig. 3. In die vom Hahn abgewandte Ampulle wird eine dichtanliegende Hülse von Filtrierpapier eingeführt, dann Milch eingefüllt, so dass die Papierhülse über deren Spiegel noch etwa 1 cm übersteht, der Hahn ge-

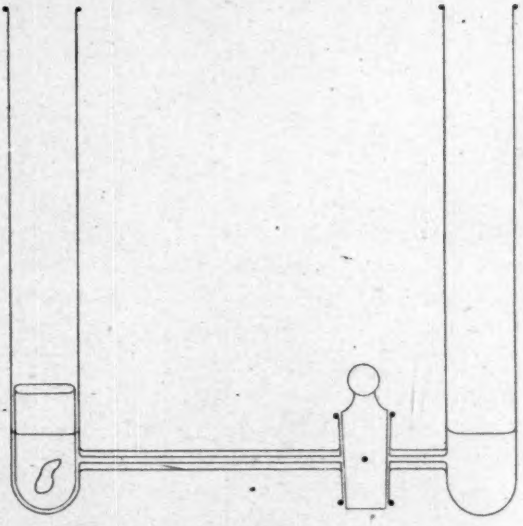


Fig. 3.

schlossen und die Gerinnungsröhre in den Thermostaten gestellt. Nach eingetretener Erwärmung lässt man in die Hülse ein kleines Stück Kälbermagenschleimhaut (von der Labbereitung, siehe den vorigen Abschnitt) vorsichtig hineingleiten. Nun beobachtet man in passenden Zeitintervallen den Fortschritt der Gerinnung im Kapillarrohr, indem man die Röhre in wagerechter Haltung vor den Glühfaden einer Glühlampe hält. Die ungeronnene Milch in der Kapillare ist in dieser Beleuchtung rotgelb durchscheinend, die geronnene undurchsichtig, der Übergang gewöhnlich ziemlich scharf, manchmal schief auskeilend, wenn die Gerinnsel sedimentieren. Die Reizleitung tritt in der Tat ein, allerdings ist ihre Geschwindigkeit individuellen Schwankungen

etwa im Verhältnis 1 : 2 unterworfen, wie die Zusammenstellung der Tabelle 3 zeigt. Wird aus den Einzelbeobachtungen das Mittel gezogen, so erhält man eine Durchschnittsgeschwindigkeit von 0·8 cm/Std., die aus der graphischen Veranschaulichung auf Fig. 4 unmittelbar zu entnehmen ist. Die beiden letzten Werte bei 7·5 und 9·5 Stunden bleiben deutlich zurück; sie entstammen einem Versuch, bei dem der

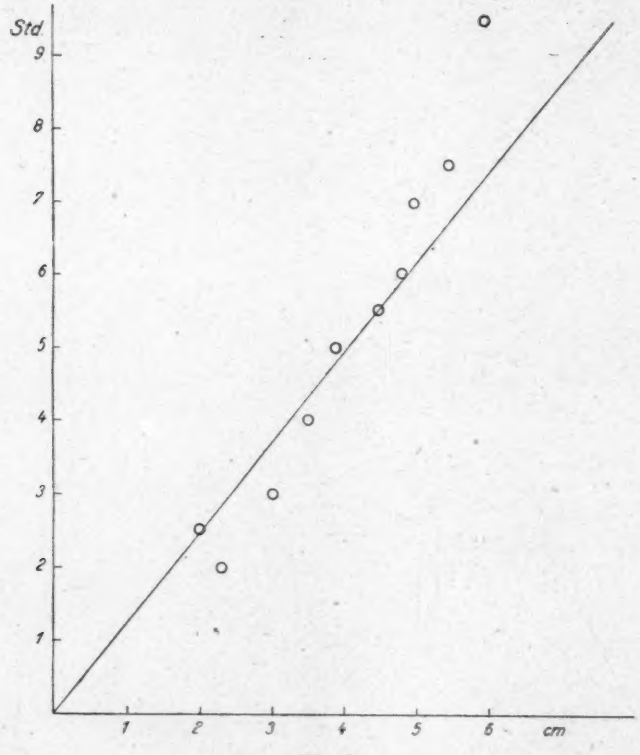


Fig. 4.

Milch ein Tropfen Senföl zugesetzt wurde. Dieses übt eine hemmende Wirkung aus. Die anderen Versuche finden nach 6 Stunden ihr Ende durch Eintritt der Säuregerinnung. Schon vorher kündigt sich die Säuerung an durch sehr kleine Gasbläschen, zweifellos von Kohlensäure, die im Kapillarrohr auftreten. Von ihrem Erscheinen an wird der Versuch zweifelhaft, da die Bläschen eine Ursache für Durchmischung sein können. In der Tat beobachtet man gegen Ende manchmal eine Beschleunigung der Reaktionsfortpflanzung, die wohl

nur auf eine solche Konvektion zu beziehen ist. Natürlich müssen solche Versuche verworfen werden. Auch sonst muss auf Störungen sorgfältig geachtet werden, die sich sofort in einem zu raschen Gerinnen der halben oder ganzen Röhre (die verwendeten Gerinnungsröhren waren 10, 20 und 30 cm lang) anzeigen.

Tabelle 3.

Zeit in Stunden	Fortbewegung in der Kapillare in cm	Mittlere Fortbewegung cm
2·0	2·5 — 1·5 — 3·0	2·3
2·5	3·0 — 1·0 — 2·0 — 1·5 — 1·0 — 3·5	2·0
3·0	3·0 — 3·0 — 3·0	3·0
4·0	2·5 — 4·0 — 3·0 — 3·7 — 4·0 — 3·5	3·5
5·0	4·5 — 5·0 — 3·5 — 4·0 — 2·5	3·9
5·5	5·0 — 3·5 — 5·5 — 3·0 — 5·5	4·5
6·0	4·5 — 4·0 — 4·5 — 6·0	4·8
7·0	5·5 — 4·5	5·0
7·5	5·5	5·5
9·5	6·0	6·0

Zur Kontrolle setzten wir der Milch in der Papierhülse des öfteren statt des Fermentes einige Tropfen einer starken Farbstofflösung — wir nahmen Rhodamin — zu. Innerhalb 6 Stunden liess sich die Diffusion an schwacher Rosafärbung auf $1 \pm 0{\cdot}5$ cm Erstreckung in der Kapillare verfolgen. Sonach dürfen wir wohl annehmen, dass in unserer Anordnung Konvektionen vermieden waren, obwohl der Schluss vom Verhalten der Rhodaminmilch auf die Labmilch insofern zweifelhaft ist, als bei der Gerinnung eine Scheidung in spezifisch leichtere Molke und schwereren Käse stattfindet, die zu Strömungen Anlass geben kann. Indessen pflegt am Eingang der Kapillare ein Pfropf von Käsegerinnseln zu sitzen, der wenigstens für einige Stunden den Zutritt von Molke aus der Ampulle verschliesst. Später allerdings fällt diese Absperrung durch die Retraktion des Gerinnsels wieder dahin. Um eine vollständige Sicherheit über die Ausschliessung jeder Konvektion zu gewinnen, müsste man in der Lage sein, die Milchgerinnung in gelatiniertem Zustande vor sich gehen zu lassen.

Wie der Vergleich mit der Rhodamindiffusion lehrt, hat die Fortpflanzung der Gerinnung eine Überdiffusions-Geschwindigkeit. Dieses sieht die Theorie voraus, da ja durch die Autokatalyse an der Diffusionsfront immer wieder neues Konzentrationsgefälle geschaffen wird. R. Luther[1]) findet unter Voraussetzung

[1]) Loc. cit.

bimolarer Reaktion für die Ausbreitungsgeschwindigkeit v die Beziehung:

$$v = a\sqrt{K \cdot D \cdot C},$$

wo a ein dimensionsloser Koeffizient, K eine Reaktionskonstante, D eine Diffusionskonstante und C eine Konzentration bedeutet. Da K alle möglichen Werte haben kann, so kann auch v grundsätzlich irgendeinen Betrag erreichen. In unserem Falle haben wir es nun zweifellos mit mässigen K-Werten zu tun, desgleichen sind vermutlich die in Frage kommenden C- und D-Werte für die entstehenden, mit Labcharakter ausgerüsteten Polypeptide recht niedrig, so dass die gefundene Reizleitung von 0·8 cm/Std. unter Umständen einer Theorie, die mit Diffusionen arbeitet, schon Schwierigkeit bereiten könnte.

Um diesen zu entgehen, und um solche hohe Geschwindigkeiten begreifbar zu machen, wie wir sie bei der Reizleitung im Nerven antreffen, bedürfte es offenbar einer Erweiterung der Theorie der Katalyse. Wenn man mit Liebig[1]) eine Katalyse ohne Zwischenverbindung zulässt, so braucht der Katalyt nicht an den Ort zu diffundieren, wo er wirken soll, sondern er kann durch das Kraftfeld in seiner Umgebung auch auf eine gewisse Entfernung hin wirken. Im Fall der Autokatalyse würde sich somit der Katalyt ohne Dazwischenkunft einer Diffusion räumlich ausbreiten können. Dann würde es nur noch von der Reaktionskonstante K abhängen, wie rasch sich eine eben merkliche chemische Wirkung fortpflanzt.

Der Gedanke, dass Katalyte allein durch ihre Kraftfelder auf Stoffe in ihrer Umgebung wirken, ohne in wirkliche chemische Verbindung zu treten, ist neuerdings von J. Böeseken[2]) vertreten worden, der hierzu angeregt wurde durch E. Baurs[3]) Deutung des Photokatalyten oder allgemeiner des photochemischen Sensibilators als eines solchen molekularen Zustandes, bei dem das durch Lichtabsorption

---

[1]) „Die chemische Verbindung ist aber nur ein, und sicher nicht der einzige Effekt der chemischen Affinität," J. v. Liebig, Chemische Briefe, wohlfeile Ausgabe, Leipzig 1865, S. 199.

[2]) J. Böeseken, La catalyse idéale et la théorie de la dislocation, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Pas **39**, 623—639 (1920); L'oxydation catalyt. des alcools sous l'influence de cétones photoact. et l'explication des phénomènes de catalyse, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Pas **40**, 433—445 (1921).

[3]) Über die Beziehungen zwischen Elektrolyse und Photolyse, Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 102—109 (1919).

erzeugte Kraftfeld zu molekularen Elektrolysen Veranlassung geben kann.

Es ist sehr möglich, dass unsere Vorstellungen von der Katalyse in der angedeuteten Richtung einer Erweiterung bedürftig sind. Für den Gedanken Böesekens wäre es ein Prüfstein, wenn sich ein autokatalytischer Reizleitungsvorgang auffinden liesse, der eine wesentlich grössere Geschwindigkeit hätte, als der von uns bei der Milch untersuchte.

Zürich, Physik.-chem. Laboratorium d. Eidg. Techn. Hochschule.
Juli 1921.

Über Reaktionen in der durchdringenden Radiumstrahlung und im Quarzglasultraviolett. II.

Über das in der ersteren Strahlung sich einstellende Wasserstoffsuperoxyd-Gleichgewicht.

Von

Anton Kailan.

(Eingegangen am 3. 8. 21.)

Die durchdringenden Radiumstrahlen vermögen einerseits aus Wasser Wasserstoffsuperoxyd zu bilden[1]), andererseits die Geschwindigkeit des spontanen Zerfalls des letzteren zu erhöhen[2]). Es muss sich daher jeweilig eine von den Versuchsbedingungen abhängige Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds ermitteln lassen, bei der die Bildungs- und die Zerfallsgeschwindigkeit des letzteren gleich sind.

Nun habe ich bei dem Studium der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf eine Reihe von Substanzen in wässerigen Lösungen auch die Möglichkeit einer sekundären Wirkung des primär in dieser Strahlung entstandenen Wasserstoffsuperoxyds in Betracht ziehen müssen. Es war daher von Interesse, in der gleichen Versuchsanordnung wie dort, in den gleichen, schon seit etwa zehn Jahren für diese Versuche benutzten Erlenmeyer-Kolben und mit den gleichen Radiumpräparaten, die in den gleichen, in denselben Reagenzrohren eingeschmolzenen Glasfläschchen sich befanden, die im obigen Gleichgewichte vorhandene Wasserstoffsuperoxydkonzentration zu ermitteln

---

[1]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien **121**, IIa, 1357 (1912) (Mitt. d. Radiuminst. Nr. 21), daselbst die weiteren Literaturangaben.

[2]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien **120**, IIa, 1213 (1911) (Mitt. d. Radiuminst. Nr. 5).

und einen Schluss auf jene Wasserstoffsuperoxydmengen ziehen zu können, die sich in der Zeiteinheit, bzw. während der gegebenen Versuchszeit hätten bilden können, falls keine Wiederzersetzung in der Radiumstrahlung stattgefunden hätte. Kann doch diese nur eine untergeordnete Rolle spielen, wo es sich um rasch verlaufende Reaktionen der gelösten Substanz mit dem primär in der Radiumstrahlung entstandenen Wasserstoffsuperoxyd handelt.

Bei dem grossen Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die Geschwindigkeit der spontanen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds war im voraus zu erwarten, dass sich die Lage obigen Gleichgewichts in hohem Grade abhängig erweisen würde von jener Konzentration, worauf ja auch schon vor etwa zehn Jahren über die Geschwindigkeit der Wasserstoffsuperoxydbildung in der durchdringenden Radiumstrahlung in sauren und neutralen wässerigen Lösungen angestellte Versuche deuteten.

Versuchsanordnung.

Es wurden die schon mehrfach beschriebenen Erlenmeyer-Kolben[1]) von etwa 200 ccm Fassungsraum mit 125 ccm von Lösungen beschickt, die bereitet worden waren durch Verdünnen von gewöhnlichem Wasserstoffsuperoxyd oder von Merckschem Perhydrol mit gewöhnlichem (einmal) destillierten Wasser oder mit dreimal destilliertem Wasser, das aus ersterem durch noch zweimalige Destillation, zunächst mit alkalischer Permanganatlösung, sodann mit saurem Kaliumsulfat unter Benutzung von Zinnkühlern gewonnen worden war. Zur Erzielung der gewünschten Säurekonzentration wurde Schwefelsäure zugesetzt. Diese Lösungen wurden in der Kasse der Radiumkammer des Instituts für Radiumforschung in Wien durch x Stunden bei t° C. der Einwirkung der von etwa 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen der Präparate „Kopf“ bzw. Nr. 17 ausgesetzt. „Kopf“ hatte im Jahre 1911 80·5 mg Radiumchlorid in 118·7 mg Radiumbariumchlorid enthalten, Nr. 17 im gleichen Jahre 110·4 mg Radiumchlorid in 392·8 mg Radiumbariumchlorid. Die gleichen Lösungen wurden in gleichfalls gedämpften Gefässen in der Radiumkammer als „Blindversuche“ aufbewahrt.

Von Zeit zu Zeit wurden Proben von je 24·96 ccm herauspipettiert, mit 10 ccm 1:5 verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit einer Permanganatlösung, deren Gehalt in Äquivalenten pro Liter in den Tabellen unter P angegeben ist, titriert. Ihr Verbrauch wird unter

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 215 (1920).

Tabelle 1. Versuche mit gew. H_2O_2 und einmal dest. H_2O.
Bei Nr. 1, 2, 3, 4 $P = 0.0499$, bei Nr. 5, 6 $P = 0.00990$.

Nr.	Präp.	c	c_H	z	$t°$	A	A_b	$a \cdot 10^3$	$k \cdot 10^3$
1	K	—	10^{-4}	0	17	5·05	5·05	10·1	—
				46	14·5	2·90	5·00	5·8	5·3
				124	14	0·58	4·85	1·2	7·6
				196	14	0·12[1]	4·70	0·24	8·9
2	17	—	10^{-5}	0	17	0·52	0·52	1·04	—
				46	14·5	0·44	0·52	0·88	1·7
				124	14	0·13[1]	0·50	0·26	5·5
				196	14	0·09[1]	0·50	0·18	4·6
3	K	0·01	0·008	0	17	4·87	4·87	9·74	—
				42	13·5	3·85	4·87	7·70	2·7
				168	12	1·75	4·77	3·50	3·2
				312	11	0·60	4·73	1·20	(5·0)
4	17	0·978	0·51	0	17	4·87	4·87	9·74	—
				42	13·5	4·70	4·88	9·40	0·77
				168	12	4·35	—	8·70	0·64
				312	11	3·85	4·80	7·70	0·78
5	17	0·943	0·49	0	17	8·77	8·77	3·48	—
				236	7	8·45	8·77	3·43	—
				504	7	8·28	8·75	3·36	—
6	17	0·943	0·49	0	17	2·52	2·52	1·00	—
				236	7	2·58	2·47	1·03	—
				504	7	2·72	2·51	1·08	—

Tabelle 2. Versuche mit gew. H_2O_2 und dreimal dest. H_2O.
Bei Nr. 7, 8, 11 $P = 0.01057$, bei Nr. 9, 10, 12 $P = 0.00986$.

Nr.	Präp.	c	c_H	z	$t°$	A	A_b	$a \cdot 10^3$	$k \cdot 10^3$
7	17	0·943	0·49	0	17	6·30	6·30	2·67	—
				388	6	6·70	—	2·84	8·5
				744	6	7·02	6·28	2·97	8·1
8	17	0·970	0·50	0	17	11·47	11·47	4·86	—
				315	6	11·47	11·47	4·86	—
				598	6	11·62	11·65	4·92	—
9[3]	17	0·916	0·47	0	17	40·70[2]	40·70[2]	39·97	—
				218	6	40·10[2]	40·65[2]	39·38	3·4
				438	6	39·50[2]	40·70[2]	38·79	3·4
				606	6	39·00[2]	40·65[2]	38·29	3·5
				822	6	38·33[2]	40·72[2]	37·65	3·6
				1057	6	37·30[2]	40·70[2]	36·63	4·1
10	K	0·0095	0·008	0	17	1·82	1·82	0·72	—
				392	6	1·96	1·82	0·77	2·7
11	K	0·943	0·49	0	17	4·07	4·07	1·72	—
				383	6	4·35	4·05	1·84	4·2
				788	6	4·78	4·08	2·02	5·3
12	K	0·0095	0·008	0	17	3·65	3·65	1·44	—
				216	5	3·45	3·65	1·36	3·6
				523	5	3·23	3·60	1·28	3·3

[1]) Entsprechend der Hälfte des korrigierten (0·10 ccm) Verbrauchs für 49·92 ccm
[2]) Für 10·04 ccm. [3]) In der später zu besprechenden Weise auf je 100 ccm Flüssigkeit — ursprünglich waren 125 ccm vorhanden — reduziert, erhält man $k \cdot 10^3 = 4·1$, 3·6, 3·5, 3·6, 3·9, also keinen Gang mehr.

Tabelle 3.

Versuche mit Perhydrol Merck und dreimal dest. H_2O. $P = 0{\cdot}01042$.

Nr.	Präp.	c	c_H	x	$t°$	A	A_b	$a \cdot 10^3$	$k \cdot 10^3$
13	17	0·0105	0·0084	0	17	3·94	3·94	1·64	—
				169	7	3·80	3·90	1·58	2·4
				312	7	3·57	3·92	1·49	3·4
14	K	0·0105	0·0084	0	17	1·88	1·88	0·785	—
				169	7	1·92	1·85	0·801	2·6
15	K	0·957	0·49	0	17	8·10	8·10	3·38	—
				166	7	8·20	8·10	3·42	6·5
				556	7	8·30	—	3·47	4·6
16	17	0·957	0·49	0	17	14·90[1]	14·90[1]	7·75	—
				166	7	14·78[1]	14·91[1]	7·68	6·7
				566	7	14·49[1]	14·92[1]	7·53	6·5
17	K	—	10^{-7}	0	19	0·65	0·65	0·27	—
				216	9	0·25[2]	0·63	0·104	3·1
				504	11	0·15[2]	0·57	0·063	—
18	17	—	10^{-7}	0	19	1·75	1·75	0·73	—
				216	9	0·53[2]	1·67	0·22	2·9
				504	11	0·22[2]	1·65	0·09	2·7
19	17	—	10^{-7}	0	18	0·75[3]	0·75[3]	0·157	—
				216	13	0·30[3]	0·55[3]	0·063	—
				481	14	0·27[3]	0·25[3]	0·057	—

A[4]) mitgeteilt, während a die daraus berechnete Wasserstoffsuperoxydkonzentration in Grammäquivalenten pro Liter ist. Unter Nr. wird die Versuchsnummer mitgeteilt, unter Präp., ob „Kopf" (K) oder Nr. 17 (17) verwendet wurden. Unter c findet sich die Schwefelsäurekonzentration, unter c_H die daraus berechnete Wasserstoffionenkonzentration[5]) in Grammäquivalenten bzw. Grammionen pro Liter. Bisweilen ist noch

[1]) Für 20·04 ccm.

[2]) Entsprechend der Hälfte des korrigierten (0·10 ccm) Verbrauchs für 49·92 ccm.

[3]) Für 49·92 ccm.

[4]) Bei etwa $\frac{n}{100}$ Permanganatlösungen sind stets 0·05 bis 0·1 ccm abgezogen, die für eine Mischung von 25 ccm des verwendeten Wassers und 10 ccm der verwendeten 1 : 5 verdünnten Schwefelsäure bis zur gleichen Rötung verbraucht worden wären. Bei den $\frac{n}{20}$ Permanganatlösungen unterblieb diese Korrektur.

[5]) Das verwendete „gewöhnliche" Wasserstoffsuperoxyd war in normaler Lösung an Schwefelsäure ungefähr 0·01 norm., das Mercksche Perhydrol zeigte nach dem Verdünnen mit dreimal destilliertem Wasser bis zu einer 1·8 norm. Lösung bei 25° eine spez. Leitfähigkeit von $1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ reziproken Ohm, entsprechend einer maximalen Wasserstoffionenkonzentration von $4 \cdot 10^{-4}$ Grammionen pro Liter, während der Verbrauch an Barytlauge mit Phenolphtalein als Indikator $2 \cdot 10^{-3}$ Grammäquivalente Säure pro Liter anzeigte.

$$k = \frac{1}{z} \log \frac{a-b}{a-b-y}$$

angegeben, wobei a die ursprünglich, $a-y$ die nach z Stunden, b die im Gleichgewicht vorhandene Anzahl Grammäquivalente Wasserstoffsuperoxyd pro Liter bedeutet.

Bildung von Überschwefelsäure aus der vorhandenen Schwefelsäure findet unter dem Einfluss der durchdringenden Radiumstrahlen und des Wasserstoffsuperoxyds nicht statt. Dies beweist schon das Konstantbleiben des Säuretiters; so wurden beim Versuch der Tabelle 2, Nr. 11 für je 2·434 ccm Lösung von 17° an 0·05517 norm. Barytlauge verbraucht: zu Versuchsbeginn 41·60 ccm, nach 788 Stunden beim Radiumversuch 41·65 ccm, beim Blindversuch 41·62 ccm. Überdies wurden je 24·96 ccm der gleichen Lösungen mit je 25·00 ccm einer Ferrosulfatlösung versetzt und nach Zusatz von 100 ccm heissem Wasser mit 0·01057 norm. Permanganatlösung titriert; der Verbrauch betrug beim Radium- bzw. Blindversuch 34·95 ccm, bzw. 34·93 ccm, während 25·00 ccm der verwendeten Ferrosulfatlösung bloss mit 100 ccm heissem Wasser versetzt, unmittelbar vorher 34·90 ccm benötigt hatten.

Fassen wir nunmehr die angestellten Versuche zusammen, um daraus einen Schluss auf die vermutliche Lage des Gleichgewichts unter den Versuchsbedingungen ziehen zu können, so erhalten wir:

Tabelle 4.

c_H	H_2O_2	H_2O dest.	Nr.	$a \cdot 10^3$		
				Zunahme	Abnahme	vermutlich. Gleichgew.
10^{-7}	Merck	3 mal	17, 19	0·053?	0·063	[0·06
0·008	gew.	1 mal	3	—	1·2	<1·2
	gew.	3 mal	10, 12	0·77	1·28	1·0
	Merck	3 mal	13, 14	0·8	1·49	1·0
0·5	gew.	1 mal	5, 6	1·08	3·36	2
	gew.	3 mal	7	2·97	—	—
			8	4·86?	4·92?	5?
	Merck	3 mal	15, 16	3·47	7·53	5

Ein Unterschied zwischen Merckschem Perhydrol und gewöhnlichem Wasserstoffsuperoxyd lässt sich unter den Versuchsbedingungen in bezug auf die Einstellung des Gleichgewichts nicht erkennen. Letzteres wird bei $c_H = 0·5$ bei etwa 0·005, bei $c_H = 0·008$ bei etwa 0·001 Grammäquivalenten im Liter gefunden, in neutralen Lösungen aber, wenigstens mit Merckschem Perhydrol, bei 0·00006 Grammäquivalenten.

Dagegen setzen die im gewöhnlichen destillierten Wasser vorhandenen Verunreinigungen, die sich durch noch zweimalige Destillation, einmal mit alkalischer Permanganatlösung, sodann mit saurem Kaliumsulfat, beseitigen lassen, die Gleichgewichtskonzentration an Wasserstoffsuperoxyd, wenigstens in an Schwefelsäure ungefähr normalen Lösungen, sehr beträchtlich herab.

In der schon erwähnten Untersuchung über den Einfluss der durchdringenden Radiumstrahlen auf Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung[1]) ergab sich in Übereinstimmung mit den Befunden anderer Autoren die Zersetzung des letzteren für 0·005 bis 0·4 norm. Lösungen als angenähert nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen darstellbar, die Zersetzungsgeschwindigkeit somit proportional der jeweilig vorhandenen H_2O_2-Konzentration. Die jetzt mitgeteilten Versuchsreihen, bei denen die letztere noch so gross ist, dass daneben die Gegenreaktion — Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in der Radiumstrahlung — noch nicht stark in Betracht kommt, zeigen, wie sich durch Berechnung der gewöhnlichen monomolekularen Konstanten leicht nachweisen lässt, dass diese Proportionalität angenähert auch in sauren Lösungen erfüllt ist, so bei $c_H = 0{\cdot}5$ jedenfalls noch bei $a = 0{\cdot}04$, bei $c_H = 0{\cdot}008$ noch bei $a = 0{\cdot}004$.

Nehmen wir nun an, dass diese Proportionalität auch noch bei der Gleichgewichtskonzentration besteht, so würde, wenn letztere b Äquivalente im Liter beträgt, die Zersetzungsgeschwindigkeit — ohne Rücksicht auf die Gegenreaktion —

$$\frac{dx}{dz} = Kb = \frac{dm}{dz},$$

also gleich der unabhängig von der jeweiligen Wasserstoffsuperoxydkonzentration unter sonst gleichen Bedingungen sich stets gleichbleibenden Bildungsgeschwindigkeit sein. Wir haben somit für den Überschuss der in der Zeit dz verschwundenen über die neu entstandenen H_2O_2-Äquivalente:

$$\frac{dy}{dz} = \frac{dx}{dz} - \frac{dm}{dz} = K(a - y) - Kb,$$

worin a die ursprünglich, $a - y$ die nach z Stunden vorhandenen Äquivalente H_2O_2 pro Liter bedeutet; für $b > a$ bzw. $b > a - y$ wird dann die H_2O_2-Konzentration nicht ab-, sondern zunehmen. Es wird somit

$$K = \frac{1}{z} \ln \frac{a - b}{a - b - y}.$$

[1]) Loc. cit. (1911).

In den Tabellen ist $k = 0{\cdot}4343\ K$ angegeben, berechnet mit den der Tabelle 4 für die betreffende Wasserstoffionenkonzentration entnommenen b-Werten. Dabei wurde für $c = 0{\cdot}008$ mit $b = 0{\cdot}00095$ statt mit dem abgerundeten Werte 0·0010 der Tabelle 4 gerechnet.

Lässt man aus den schon besprochenen Gründen die mit nur einmal destilliertem Wasser ausgeführten Versuche weg, so zeigen die so erhaltenen k für gleiche Wasserstoffionenkonzentrationen angenähert den gleichen Wert, unabhängig davon, ob bei der Reaktion Wasserstoffsuperoxyd entsteht oder zersetzt wird. Man erhält für die mit Perhydrol ausgeführten Versuche bei $c_H = 10^{-7}$, 0·008, 0·5; $K \cdot 10^3 = 7$, 0·7, 0·14. Auch die mit gewöhnlichem Wasserstoffsuperoxyd und dreimal destilliertem Wasser ausgeführten Versuche geben ein ähnliches Resultat, wobei die Abweichungen weit innerhalb der möglichen Versuchsfehler bleiben.

Unter dem Einfluss der von 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen eines etwa 0·1 g Radiummetall enthaltenden Präparats werden somit unter den Versuchsbedingungen bei 5—9° in den im Mittel vorhandenen 100 ccm lufthaltigen und mit Luft in Berührung befindlichen Wassers, wenn dieses neutral ist, $4 \cdot 10^{-8}$, wenn es an Schwefelsäure 0·01—1·0 norm. ist, $7 \cdot 10^{-8}$ Grammäquivalente Wasserstoffsuperoxyd in der Stunde gebildet[1]). Es ist somit die Bildungsgeschwindigkeit des letzteren, wie dies ja auch im voraus zu erwarten war, nur wenig abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration, denn wenn diese von 0·008 auf 0·5 steigt, lässt sich überhaupt keine Zunahme der ersteren erkennen, während die Erhöhung gegenüber neutralen Lösungen nur wenig die geraden bei letzteren besonders grossen möglichen Versuchsfehler übersteigt.

Dass man tatsächlich bei gleicher Bestrahlungsdauer in sauren Lösungen immer viel mehr Wasserstoffsuperoxyd als in neutralen findet, rührt somit grösstenteils von der sehr starken Verkleinerung her, welche die Geschwindigkeit der unter dem Einfluss der durchdringenden Radiumstrahlen erfolgenden Wasserstoffsuperoxydzersetzung in den sauren Lösungen erfährt. Verhalten sich doch die diesbezüglichen Geschwindigkeitskoeffizienten in neutralen und in an Schwefelsäure 0·01 bzw. 1·0 norm. Lösungen wie 50 : 5 : 1.

Rechnen wir die Bildungsgeschwindigkeit in Molekeln pro Sekunde in den durchschnittlich vorhandenen 100 ccm Wasser um, so erhalten

[1]) Benützt man das arithmetische Mittel der k aus sämtlichen mit dreimal destilliertem Wasser angestellten Versuchen, so erhält man $4{\cdot}0 \cdot 10^{-8}$, $6{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$ und $6{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$ für die neutrale Lösung, die 0·01 und die 1·0 norm. Schwefelsäure.

wir in der neutralen Lösung $3 \cdot 10^{12}$, in den beiden schwefelsauren Lösungen $6 \cdot 10^{12}$.

Von den von Radium und seinen Zerfallsprodukten ausgesandten primären β-Strahlen wird von 1 mm Glas nur etwa ein Drittel der von *RaC* ausgehenden durchgelassen, somit von der mit 0·1 g *Ra* im Gleichgewicht befindlichen *RaC* Menge etwa 10^9 in der Sekunde[1]). Wäre nun die Wasserstoffsuperoxydbildung nur auf die Wirkung der primären β-Strahlen zurückzuführen, so würde unter den Versuchsbedingungen jeder in neutralen Lösungen etwa $3 \cdot 10^3$, in 0·01 bis 1·0 norm. Schwefelsäurelösungen etwa $6 \cdot 10^3$ Wasserstoffsuperoxydmolekeln erzeugen.

Die hier für die Zersetzung neutraler Lösungen erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten stimmen innerhalb der möglichen Versuchsfehler mit jenen überein, die vor zehn Jahren[2]) mit einem ungefähr gleichstarken Präparat (Nr. 7 mit 72 mg Radiummetall) mit Perhydrollösungen in dreimal destilliertem Wasser in gedämpften, 180—200 ccm fassenden Pulvergläsern aus gewöhnlichem Glas gefunden worden waren. Damals ergab sich ohne Unterschied, ob die Gefässe paraffiniert waren oder nicht, nach Abzug der jeweiligen Werte für die Blindversuche, bei 25° $k = 0{\cdot}0040$[3]) für $a = 0{\cdot}4$ bis 0·007, bei 13—15° $k = 0{\cdot}003$ für $a = 0{\cdot}3$ bis 0·2, während jetzt bei etwa 10° $k = 0{\cdot}003$ gefunden wurde.

Mit den nunmehr für das Gleichgewicht und die Bildungsgeschwindigkeit gefundenen Werten lassen sich auch die im Jahre 1912 über die letztere teilweise mit den auch hier benutzten Präparaten angestellten Versuchsreihen zurückrechnen:

Werden in der Zeit dz dv Äquivalente H_2O_2 pro Liter mehr gebildet als zersetzt und sind nach z Stunden v und im Gleichgewicht b Äquivalente vorhanden, so ist

---

[1]) Zumal wenn man die Absorption durch das Salz selbst, ferner das teilweise schräge Auftreffen der Strahlen auf die Glaswände berücksichtigt, wodurch sich der Weg im Glas verlängert, sowie dass nach der Anordnung der Präparate je nach der vorhandenen Flüssigkeitsmenge und dem Reaktionsgefässe etwa 5—15% der Strahlen, die durch die Glaswände hindurchgegangen waren, überhaupt nicht in die Flüssigkeit gelangen konnten.

[2]) Loc. cit. (1911).

[3]) Nach Reduktion auf 100 ccm Volumen in der später mitzuteilenden Weise. Die damalige Tabelle 1 (72 mg *Ra*) gibt dann:

Vorhandenes Flüssigkeitsvolumen in ccm . . .	180	170	160	90	80	70	60	50	(40)	(30)
$k \cdot 10^4$ vermindert um 17 für den spontanen H_2O_2-Zerfall	gefunden . . .	26	28	29	41	45	54	54	51	(40)	(41)
	red. auf 100 ccm	44	37	38	37	40	47	45	39	(37)	(35)

$$\frac{dv}{dz} = Kb - Kv \quad \text{und} \quad Kz = \ln \frac{b}{b-v},$$

daher

$$v = b - be^{-Kz};$$

daraus wurden für die erwähnten älteren Versuchsreihen die Kubikzentimeter 0·00985 norm. Permanganatlösung berechnet, die nach den angegebenen Zeiten für die stets titrierten 50 ccm Versuchslösung hätten verbraucht werden müssen. In Klammern findet sich der Verbrauch, der sich ergeben hätte, wenn keine Wiederzersetzung stattgefunden hätte. Man erhält:

Tabelle 5.

c_H	z	ccm 0·00985 n. Permanganatlösung für 50 ccm Versuchslösung						
		gefunden[1]					berechnet	
		Tabelle	6[2]	7	8	10	mit Gegenreaktion	ohne Gegenreaktion
		ccm bei $z = 0$	150	170	170	170		
		mg *Ra*	80	72	134	68		
10^{-7}	165		1·0	0·85	1·05	—	0·21	(0·35)
	330		1·15	1·75	1·25	—	0·27	(0·70)
	500		1·40	2·10	1·35	—	0·29	(1·06)
0·5	165		—	—	—	1·55	0·58	(0·59)
	330		—	—	—	3·35	1·14	(1·17)
	500		—	—	—	5·15	1·70	(1·78)

Wie man sieht, sind die berechneten Werte bei den neutralen Lösungen etwa fünfmal, bei den an Schwefelsäure ungefähr normalen Lösungen aber dreimal kleiner als die damals gefundenen. Berücksichtigt man, dass bei letzteren jeweils bei den zwei ersten Bestimmungen mehr, und nur bei der dritten weniger als 100 ccm bestrahlt wurden, so würde der Unterschied noch grösser. Geringer ist der Unterschied zwischen den jetzigen Versuchen und den im Jahre 1911 in denselben Pulvergläsern, aber mit anderen, erheblich stärkeren Präparaten ausgeführten Versuchen, zumal wenn man den Unterschied der Präparatstärken berücksichtigt. In neutralem, dreimal destilliertem Wasser wurden damals 0·3 bzw. 0·4 ccm 0·02 norm. Permanganatlösung für das unter der Einwirkung von zwei zusammen 213 mg Radiummetall enthaltenden Präparaten nach je 48·5 Stunden bei 16 bis 17° in den insgesamt vorhandenen 180 ccm Wasser gebildete

[1] Nach Abzug von 0·05 ccm für den Blindversuch.

[2] Paraffiniertes Reaktionsgefäss.

Wasserstoffsuperoxyd verbraucht, während sich mit den Werten, die jetzt bei der Einwirkung von 80—110 mg Radiummetall auf 100 ccm Wasser erhalten wurden, für 100 ccm 0·09 ccm mit und 0·10 ccm ohne Berücksichtigung der Wiederzersetzung des gebildeten Wasserstoffsuperoxyds berechnen[1]).

Für 180 ccm gleichfalls dreimal destilliertes Wasser, das aber an Chlorwasserstoff $8 \cdot 10^{-4}$ norm. war, wurden nach 46·5 stündiger Einwirkung bei 16—17° von zwei zusammen 156 mg Radiummetall enthaltenden Präparaten 0·10 ccm einer 0·1 norm. Permanganatlösung verbraucht. Wenn wir für $c_H = 8 \cdot 10^{-4}$ $b = 0{\cdot}0005$ und $K = 0{\cdot}0014$ intrapolieren, so erhalten wir für 46·5 Stunden, da die Wiederzersetzung hier noch nicht in Betracht kommt, einen Verbrauch von 0·033 ccm[1]) 0·1 norm. Permanganatlösung gemäss den nunmehrigen Versuchen für 100 ccm. Dieser Unterschied würde sich noch etwas verringern, wenn man die seinerzeitigen Bestrahlungen von 180 ccm auf 100 ccm reduziert. Eine genaue Umrechnung ist allerdings nicht möglich, wohl aber eine, freilich recht rohe Schätzung. Nach den späteren Ausführungen sprechen Gründe dafür, dass in erster Annäherung bei etwa 100 ccm Flüssigkeit ungefähr die Hälfte der Wirkung auf die γ- und sekundären Strahlen kommt. Nimmt man deren Absorption proportional den Kubikwurzeln der Volumina an und ferner, dass die β-Strahlen bei den geringsten der hier in Betracht kommenden Volumina, also etwa bei 50 ccm, schon vollständig absorbiert sind, so hat man, wenn man den Gesamtumsatz bei 180, 150, bzw. 125 ccm auf den bei 100 ccm zu erwartenden reduzieren will, 10, 6·5, bzw. 3·5% abzuziehen, bei 75 und 50 ccm aber 5 und 11% zu addieren. Da bei Vergrösserung des Flüssigkeitsvolumens der früher mit 5—15% angenommene Bruchteil der Strahlung, der wegen der Lage des Präparats überhaupt nicht in die Lösung gelangt, verkleinert wird, vergrössern sich diese Korrekturen noch etwas, bleiben aber doch noch meist innerhalb der Grenzen der möglichen Versuchsfehler. Wesentlich mehr ins Gewicht fallen diese Reduktionen in jenen Fällen, wo der Umsatz auf die Volumeinheit bezogen wurde. Dort musste zunächst der gesamte nach Abzug etwaiger Veränderungen beim Blindversuch auf die Radiumwirkung zurückzuführende Umsatz für die ganze bestrahlte Flüssigkeitsmenge (z. B. 180 ccm) berechnet, sodann durch Anbringung obiger Korrekturen (z. B. — 10%) auf 100 ccm reduziert werden,

[1]) Für 180 ccm würden sich in den neutralen Lösungen 0·15, bzw. 0·18, in der sauren Lösung 0·059 ccm ergeben, doch darf so nicht gerechnet werden, da natürlich der Umsatz nicht proportional mit dem Volumen der bestrahlten Flüssigkeit ansteigt.

woraus sich schliesslich der Umsatz in der Volumeinheit durch Division durch 100 (statt z. B. durch 180 beim nicht reduzierten Umsatz) ergab[1]).

Für die obigen Versuche aus dem Jahre 1911 erhält man so für die neutralen Lösungen red. gef. 0·36 und 0·27 ccm gegenüber den berechneten 0·09 ccm, für $c_H = 8 \cdot 10^{-4}$ red. gef. 0·09 ccm, berechnet 0·033 ccm. Ein Teil der noch verbleibenden Unterschiede liesse sich wohl dadurch erklären, dass damals ungefähr doppelt so grosse Radiummengen als Strahlungsquellen benutzt wurden als bei den zehn Jahre später ausgeführten Versuchen. Bei jenen waren in 180 ccm in der Sekunde $12 \cdot 10^{12}$ und $18 \cdot 10^{12}$ Molekeln entstanden, pro primären β-Strahl unter den früheren Voraussetzungen $5 \cdot 10^3$ und 10^4. Reduziert auf 100 ccm ergibt dies $11 \cdot 10^{12}$ und $16 \cdot 10^{12}$ pro Sekunde und (wegen der geringeren γ-Strahlenwirkung) $4 \cdot 10^3$ und $9 \cdot 10^3$ gegenüber den jetzt gefundenen Werten $3 \cdot 10^3$ und $6 \cdot 10^3$ pro primären β-Strahl.

Sehr viel auffallender ist aber, wie schon erwähnt, der Unterschied gegenüber den Versuchen des Jahres 1912. Berücksichtigt man bei diesen nur die jeweils ersten Bestimmungen und vernachlässigt man die Wiederzersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, wodurch man bei den neutralen Lösungen vielleicht um ein Drittel, bei der normal schwefelsauren Lösung aber nicht merklich zu niedrige Werte erhält, so ergeben sich pro Sekunde für die ersteren $15 \cdot 10^{12}$ Molekeln in den im Mittel vorhandenen 160 ccm, und $13 \cdot 10^3$ pro primären β-Strahl, für die letztere Lösung $26 \cdot 10^{12}$ Molekeln in den 170 ccm und $30 \cdot 10^3$ pro primären β-Strahl. Reduziert auf je 100 ccm erhält man $14 \cdot 10^{12}$ und $12 \cdot 10^3$, bzw. $24 \cdot 10^{12}$ und $27 \cdot 10^3$.

Wie man sieht, stimmen die bei den Versuchen des Jahres 1912 in der Sekunde entstandenen Wasserstoffsuperoxydmengen mit den ein Jahr früher gefundenen wenigstens annähernd überein. Doch fällt auf, wie bereits seinerzeit hervorgehoben wurde[2]), dass trotz Anwendung sehr viel grösserer Radiummengen bei den älteren Versuchen keine grössere, sondern sogar eine kleinere Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wurde.

Berücksichtigt man die verschiedenen Radiummengen, dann ist, wie man aus den Molekelzahlen pro primären β-Strahl erkennt, der Unterschied zwischen den jetzigen Versuchen und denen des Jahres 1911

[1]) So verschwindet dann auch der ansteigende Gang, der sich wegen der durch die Entnahme der Proben bedingten Verkleinerung des Volumens bei den nicht reduzierten Werten öfter zeigt.

[2]) Loc. cit., S. 1359 (1912).

sogar kleiner als der zwischen den letzteren und denen des Jahres 1912, denn jene Molekelzahlen verhalten sich wie 3 : 4 : 12 bei den neutralen, und wie 6 : 9 : 27 bei den sauren Lösungen.

Gegen den Vergleich dieser linear auf gleiche Präparatstärken reduzierten Zahlen spricht allerdings der Umstand, dass bei Anwendung verschieden starker Präparate bei gleichen Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der weitaus überwiegenden Mehrzahl in der gleichen Versuchsanordnung langsamer als die Radiummengen anstiegen.

Nun wurden, wie schon erwähnt, die seinerzeitigen Versuche in Pulvergläsern, die jetzigen dagegen in 200 ccm fassenden Jenenser Erlenmeyer-Kolben ausgeführt, welche letztere durch 10 Jahre stets für diese Zwecke benutzt worden waren, deren Wände daher der von der jeweils darin befindlichen Flüssigkeit und den Glashüllen der Radiumpräparate nicht zurückgehaltenen Strahlung ausgesetzt und dadurch zweifellos verändert worden waren, was schon an der starken Verfärbung[1]) erkennbar war.

Um daher den durch die verschiedene Form der Gefässe und die jedenfalls verschieden starke Veränderung des Materials bedingten Einfluss auszuschliessen bzw. herabzusetzen, wurden auch Versuche mit anfangs je 170 ccm Flüssigkeit in den bei den seinerzeitigen Messungen benutzten Pulvergläsern angestellt, in denen in der Zwischenzeit insgesamt durch weniger als zwei Jahre Bestrahlungen vorgenommen worden waren, die aber allerdings auch schon stark gebräunt waren.

In einer an Schwefelsäure 0·993 norm. Lösung von Perhydrol in dreimal destilliertem Wasser ergab sich bei $a = 0{\cdot}0077$ unter dem Einfluss des Präparats Nr. 17 bei 15° noch eine Abnahme des H_2O_2-Gehalts, so dass dieser im Gleichgewicht nicht höher liegen konnte als der hier im Erlenmeyer-Kolben für dieselbe Schwefelsäurekonzentration gefundene Gleichgewichtswert $a = 0{\cdot}005$, da die „Konstante" sogar grösser gefunden wurde als bei den analogen Versuchen im Erlenmeyer-Kolben.

Das Ergebnis der Messungen über die Wasserstoffsuperoxydbildung aus reiner, etwa normaler Schwefelsäure, die gleichfalls mit dreimal destilliertem Wasser bereitet worden war, findet sich in der nachstehenden Tabelle 6.

---

[1]) Es war Braunfärbung, im oberen Teile auch stellenweise Violettfärbung eingetreten.

Tabelle 6.

$c = 0.993$. $c_H = 0.51$. $P = 0.01002$.

z	$t°$	A gef.[1]	A red.[2]	A ber.	$a \cdot 10^3$ gef.	$a \cdot 10^3$ red.[2]	$a \cdot 10^3$ ber.	Präp.
0	18	0	—	—	—	—	—	—
185	15	0·53	0·82	0·62	0·107	0·165	0·127	„Kopf"
		0·02	—	—	—	—	—	blind
282	15	0·83	0·96	0·95	0·167	0·194	0·191	„Kopf"

Die Übereinstimmung ist also trotz der verschiedenen Form der Gefässe und der zweifellos verschieden starken Veränderung, die das Gefässmaterial durch die so verschieden lange Bestrahlung erfahren hatte, eine befriedigende. Die kleine Abweichung der reduzierten Werte von den berechneten ist bei der Unsicherheit der Reduktion belanglos.

Die Erklärung dafür, dass sich vor neun und zehn Jahren ohne Rücksicht auf die Radiummengen vier- und dreimal, linear reduziert auf gleiche Radiummengen aber vier- und eineinhalbmal grössere Werte für die Bildungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds ergeben hatten, kann also nicht in der verschiedenen Form und in der durch die jahrelange Bestrahlung bedingten physikalischen und chemischen Veränderung der Wände der jetzt benutzten Reaktionsgefässe zu suchen sein.

Vielleicht liegt wenigstens teilweise der Grund für diesen Unterschied darin, dass das Glas des zur Aufnahme des Radiumsalzes dienenden Fläschchens durch die ein Jahrzehnt währende Einwirkung namentlich der α-Strahlen, eine derartige Veränderung erfahren hat, dass es für solche Strahlen, die in erster Linie für die Wasserstoffsuperoxydbildung massgebend sind, weniger durchlässig geworden ist.

Jedenfalls soll diese Frage näher untersucht werden.

Diese Erklärung kommt nur dann in Betracht, wenn die lineare Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit auf gleiche Radiummengen auch nicht annähernd zulässig ist, denn ist sie es, dann besteht der grössere Unterschied zwischen den Versuchen des Jahres 1911 und denen des Jahres 1912, wo Präparate verwendet wurden, die ungefähr gleich lange eingeschmolzen waren, so dass die Durchlässigkeit der Glasfläschchen nicht wesentlich verschieden gewesen sein konnte.

---

[1] Verbrauch für je 49·7 ccm nach Abzug von je 0·10 ccm.

[2] In der früher besprochenen Weise auf 100 ccm Flüssigkeitsvolumen von 170 ccm, bzw. 120 ccm reduziert.

Die bisherigen Versuche deuten darauf hin, dass, wie schon bemerkt, in der hier benutzten Versuchsanordnung die Reaktionsgeschwindigkeiten nicht mit der ersten Potenz der Radiummenge ansteigen, sondern langsamer, etwa mit der Potenz $^1/_2$ oder $^2/_3$ [1]). Gilt dies auch für die vorliegenden Versuche, so würde der Unterschied zwischen den Versuchen des Jahres 1911 und denen des Jahres 1912 absolut gerechnet noch immer grösser sein als der zwischen den jetzigen und denen des Jahres 1911. Relativ gerechnet wären die Geschwindigkeiten bei letzteren rund doppelt so gross wie bei ersteren, bei denen des Jahres 1912 rund doppelt so gross wie bei denen des Jahres 1911. Obige Wirkung kann also jedenfalls nur einen Teil des Unterschieds erklären. Dagegen kann die Durchlässigkeit für die die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds beschleunigenden Strahlen keine Veränderung erfahren haben, da auch jetzt annähernd der gleiche Wert für die Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Reaktion gefunden wurde, wie vor zehn Jahren.

Zusammenstellung mit früheren Reaktionen in der durchdringenden Radiumstrahlung.

Nachstehend gebe ich eine Zusammenstellung der seinerzeit und der jetzt gefundenen Werte für die Bildungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds mit denen für die Geschwindigkeit einer Reihe von Reaktionen, die in der gleichen oder in ähnlicher Versuchsanordnung beobachtet worden sind.

Es bedeuten: A = Äthylalkohol, Ae = Äthylester der Essigsäure, Az = Aceton, B = Bildung, E, e = Erlenmeyer-Kolben von 200 bzw. 100 ccm, G = Gefäss, in dem die Bestrahlung vorgenommen wurde, J = Jahr der Versuchsausführung nach 1900, P = Pulverglas von 180—200 ccm, R = Reduktion, Ra = die verwendete Menge Radiummetall in mg, Rk = Rundkolben von 200 ccm, Rz = Rohrzucker, S = Säurebildung, Z = Zersetzung, gemessen bei Säuren und H_2O_2 an der Titerabnahme, bei Halogeniden an der Halogenausscheidung, bei Silbernitrat an der Silberabscheidung, bei Chloroform an der Hexachloräthanbildung. Unter $\frac{m}{s}$ ist die Anzahl der in der Sekunde in der insgesamt vorhandenen Flüssigkeitsmenge gebildeten oder zersetzten

[1]) Was sich teilweise durch Salzabsorption der β-Strahlen erklären lässt; Versuch 8 der Tabelle 5 zeigte übrigens trotz nahezu doppelter Radiummenge keine grössere Reaktionsgeschwindigkeit als die beiden anderen.

Molekeln gegeben, unter $\frac{m}{\beta}$ diese Anzahl pro β-Teilchen von *RaC*, berechnet unter der schon erwähnten Annahme, dass davon $^1/_3$ der überhaupt entstehenden, d. h. $1{\cdot}2 \cdot 10^{10}$ pro Sekunde und Gramm Radium in die Flüssigkeit gelangen; n gibt die Anzahl der Ionenpaare an, welche der in dem bestrahlten flüssigen Medium absorbierte Anteil der Strahlung in dem gleichen, aber gasförmigen Medium erzeugen würde.

Nun bildet die von der mit einem Gramm Radium im Gleichgewicht stehenden *RaC*-Menge ausgehende β-Strahlung nach H. G. J. Moseley und H. Robinson[1]) in der Sekunde in Luft $6{\cdot}4 \cdot 10^{14}$ Ionenpaare. Nehmen wir an, dass das vom Glas durchgelassene und in der Flüssigkeit absorbierte Drittel in Luft ein Drittel von jener Zahl erzeugt hätte, so erhalten wir für jeden der $1{\cdot}2 \cdot 10^{10}$ primären β-Strahlen $18 \cdot 10^3$ Ionenpaare in Luft und $15 \cdot 10^3$ in Wasserdampf, wenn wir für diesen die gleiche spezifische Ionisation wie für die α-Strahlen, nämlich 0·82 annehmen.

Die gleiche Zahl würde man dann auch für flüssiges Wasser erhalten, wenn man, wie dies S. C. Lind[2]) für die α-Strahlen tut, auch für die β-Strahlen voraussetzt, dass die durch die Gesamtabsorption der Strahlung bedingte Gesamtionisation für das absorbierende Medium im flüssigen Zustande eben so gross ist, wie im gasförmigen.

In analoger Weise erhält man dann für Alkohol $26 \cdot 10^3$, für Benzol und Chloroform je $27 \cdot 10^3$, für Tetrachlorkohlenstoff $28 \cdot 10^3$.

Dazu kommt nun noch die durch Absorption der γ-Strahlen im Wasser hervorgerufene Ionisation.

Nach Moseley und Robinson[3]) erzeugt die mit 1 g Radium im Gleichgewicht stehende Menge *RaB* durch ihre γ-Strahlung in Luft bei vollständiger Absorption in der Sekunde $0{\cdot}84 \cdot 10^{14}$ Ionenpaare, *RaC* $11{\cdot}34 \cdot 10^{14}$.

Nun beträgt nach K. W. F. Kohlrausch[4]) für Aluminium μ für die γ-Strahlung von *RaB* 0·57 cm^{-1}, für die beiden im Verhältnis von 4 : 3 stehenden Komponenten der γ-Strahlung von *RaC* 0·127 cm^{-1} und 0·23 cm^{-1}. Nimmt man an, dass der Absorptionskoeffizient des Glases um 10% kleiner als der des Aluminiums ist, so würde die

---

[1]) Phil. Mag. (6) **28**, 327 (1914; vgl. auch St. Meyer u. E. v. Schweidler Radioaktivität S. 160, 162.

[2]) The Chemical Effects of Alpha Particles and Electrons, New York 1921, S. 87.

[3]) Loc. cit.

[4]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, **126**, IIa, 887 (1917).

Ionisation in Luft für die drei γ-Strahlenarten nach dem Durchgang durch 1 mm Glas $0{\cdot}8 \cdot 10^{14}$, $6{\cdot}4 \cdot 10^{14}$ und $4{\cdot}8 \cdot 10^{14}$ Ionenpaare betragen.

Bei einer Füllung der verwendeten Reaktionsgefässe mit etwa 100 ccm Flüssigkeit, kommt eine mittlere Absorptionsschicht von etwa 2 cm in Betracht. Für die beiden Komponenten der γ-Strahlung von *RaC* wurde das μ für Wasser gleichfalls von K. W. F. Kohlrausch zu 0·0549 und 0·0999 cm^{-1} bestimmt, für die γ-Strahlung von *RaB* lässt sich aus den Werten für Aluminium etwa $\mu = 0{\cdot}25$ cm^{-1} extrapolieren. Daraus findet man, dass die von 2 ccm Wasser absorbierte γ-Strahlung von *RaC* in Luft 0·67 und $0{\cdot}86 \cdot 10^{14}$ Ionenpaare erzeugen würde, die von *RaB* $0{\cdot}32 \cdot 10^{14}$, zusammen also $1{\cdot}85 \cdot 10^{14}$ gegenüber $2{\cdot}13 \cdot 10^{14}$ von Seiten des durchgelassenen Drittels der β-Strahlung. Es würden also pro primären β-Strahl in Wasser zu den $15 \cdot 10^3$ von diesem selbst erzeugten Ionenpaaren noch etwa $13 \cdot 10^3$ durch die γ-Strahlung kommen[1]). Die letztere Zahl wird sich allerdings noch etwas verringern, da ja, wie oben erwähnt, wegen der Versuchsanordnung 5—15 % der vom Präparat ausgehenden Strahlen und somit auch der γ-Strahlen nicht in die Flüssigkeit gelangen konnten, während bei der β-Strahlung diese Korrektur schon als mitberücksichtigt in dem erwähnten Drittel angenommen wurde. Andrerseits aber kommt noch Ionisation durch Sekundärstrahlen in Betracht, soweit sie noch nicht in obiger γ-Strahlenwirkung berücksichtigt ist, so dass man die Gesamtionisation in erster Annäherung mit $3 \cdot 10^4$ pro primären β-Strahl wird schätzen können. Für Chloroform hat gleichfalls Kohlrausch[2]) die μ-Werte für die beiden Komponenten der γ-Strahlung von *RaC* bestimmt, man erhält in analoger Weise mit der spezifischen Ionisation 1·29 rund $5{\cdot}10^4$, während man für Alkohol einerseits eine geringere Absorption als für Wasser[3]), andererseits eine höhere spezifische Ionisation (1·23) hat, so dass man pro primären β-Strahl etwa $4{\cdot}10^4$ Ionenpaare erhält, der gleiche Wert wurde auch für die anderen hier untersuchten nicht wässrigen Medien zur Ermittlung der n benutzt, ausser für CCl_4, wo mit $5{\cdot}10^4$ gerechnet wurde.

Ist die chemische Wirkung der von der absorbierten Strahlung in dem betreffenden Medium in gasförmigem Zustande hervorgerufenen Ionisation proportional, dann kommt unter obigen Annahmen in Wasser und Chloroform etwa die Hälfte, in den übrigen hier untersuchten

[1]) Die spezifische Ionisation des Wassers wurde auch für die γ-Strahlen mit 0·82 angenommen.

[2]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien IIa, **126**, 887 (1917).

[3]) Entsprechend der geringeren Dichte.

Tabelle 7. Wässerige Lösungen.

Reaktion	J	Ra	ccm	G	c_H	$\frac{m}{s}\cdot 10^{-12}$	$\frac{m}{\beta}\cdot 10^{-3}$	$\frac{m}{n}$	t	Sitzungsber. d. Ak. d. Wiss. in Wien
H_2O_2, B	11	213	180	P	10^{-7}	12	5	0·2		**120**, 1226
		156	180	P	10^{-3}	18	10	0·3	16—17	
	12	72—134	160	P	10^{-7}	15[1]	13	0·4		**121**, 1357
		72	170	P	0·5	26[1]	30	0·9		
	21	80—110	100	E	10^{-7}	3	3	0·1	5—9	
					$10^{-2}-0{\cdot}5$	6	6	0·2	9—11	
		80	170	P	0·5	8	8	0·2	15	
0·4 n. H_2O_2[2]), Z	11	72	180	P	10^{-7}	45 000	50 000	—	25	**120**, 1215
1·0 n. JK[3]), Z	11	310	180	P	10^{-7}[4])	23	6	0·2	7·5	**120**, 1373
		92	180	P	10^{-7}[4])	17	16	0·5	7·5	
		86	180	P	$5\cdot10^{-4}$[4])	165	160	4·8	14	
1·0 n. BrK, Z	12	72	180	P	$6\cdot10^{-4}$[4])	2	2	0·1	13	**121**, 1361
1·0 n. J_2Ba[5]), Z	13	142	175	P	10^{-7}[4])	15	9	0·3	16	**122**, 787
			153	P	$4\cdot10^{-4}$[4])	55	33	1·0	6—9	
0·25 n. $Fe_2(SO_4)_3$, R	12	80	180	P	0·3	6	6	0·2	15	**121**, 1354
0·0375 n. $Fe_2(SO_4)_3 + Rx$, R		77	180	P	$5\cdot10^{-3}$	50[6])	50	1·5	12—14	
0·25 n. $AgNO_3$, Z	12	32	110	E	10^{-7}	1·4	3	0·1	12—14	**122**, 899
Rohrzucker (Rx), S	12	72	80	e	10^{-7}[4])	5	6	0·2	12—14	**121**, 2127
		80	160	Rk	10^{-7}[4])	7	7	0·2		
Traubenzucker, S	13	80	200	E	10^{-7}[4])	25	25	0·7	5—10	**122**, 881
Bernsteinsäure, Z	13	186	150	P	$6\cdot10^{-4}$	110	50	1·5	5—6	**122**, 894
Malonsäure, Z	13	142	150	P	$3\cdot10^{-2}$	70	40	1·2	6—9	
Fumarsäure (F), Z	14	110	100[7])	E	$4\cdot10^{-3}$	15	11	0·4	6	**123**, 1427
Maleinsäure (M), Z		80	115[7])	E	0·01	15	15	0·5	3—10	
24% M + 76% F	19—20	110	105	E	$6\cdot10^{-3}$	12	9	0·3	6—12	Zeitschr. f. phys. Chemie **95**, 215
40% M + 60% F Z		110	120	E	$7\cdot10^{-3}$	28	21	0·7	10—14	
48% M + 52% F		80	105	E	$8\cdot10^{-3}$	13	13	0·4	6—12	
64% M + 36% F		80	120	E	$9\cdot10^{-3}$	28	28	0·9	10—14	
Toluol + Wasser, S	17—19	110	50	E	10^{-7}[4])	7	5	0·2	2—14	**128**, 839
Ameisensäure, Z	20	110	100	E	$5\cdot10^{-3}$	28	21	0·7	2—8	Z.f.ph.Ch. **95**, 231

[1]) Berechnet aus den jeweilig ersten Bestimmungen ohne Berücksichtigung der Wiederzersetzung. Berücksichtigt man letztere, so würden sich die Werte in der neutralen Lösung um etwa die Hälfte erhöhen, während bei $c_H = 0{\cdot}5$ der Fehler bei der Versuchsdauer von 165 Stunden noch nicht in Betracht kommt. [2]) Es wird die nach Abzug der spontanen Zersetzungsgeschwindigkeit bei der höchsten untersuchten H_2O_2-Konzentration gefundene angegeben, eine weitere Steigerung der letzteren würde auch noch eine solche der ersteren bedingen. [3]) 1·0 n. JNa Lösungen zeigen nur etwa 60%, 0·1 n. JK je nach der Stärke der Präparate nur 25—50% der Zersetzungsgeschwindigkeit von 1·0 n. JK. [4]) Zu Versuchsbeginn. [5]) Für SrJ_2 wurden nur in ursprünglich neutralen Lösungen, für MgJ_2 durchwegs niedrigere Werte für n/s gefunden, für CaJ_2 stets höhere; die n sind hier gleich der Zahl der Jodmolekeln, bei JK und JNa gleich der der Jodatome. [6]) Zahl der entstandenen Fe^{++}. [7]) Durchschnittlich vorhandene ccm, auf die der Umsatz reduziert wurde.

Medien rund zwei Drittel auf die primäre β-Strahlung. Die $\frac{m}{n}$ der Tabellen sind auf 100 ccm Flüssigkeit reduziert, die $\frac{m}{s}$ und $\frac{m}{\beta}$ nicht.

Wie man aus Tabelle 7 und 8 erkennt, muss es sich bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds um einen Vorgang anderer Art handeln, als bei den übrigen hier zusammengestellten Reaktionen.

Bei diesen fällt, wie man aus den Werten für $\frac{m}{n}$ in beiden Ta-

Tabelle 8.

Nichtwässerige Lösungen.

Reaktion	J	Medium	Ra	ccm	G	$\frac{m}{s} \cdot 10^{-12}$	$\frac{m}{\beta} \cdot 10^{-3}$	$\frac{m}{n}$	t	Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. in Wien
A, S., ...	12	A	68	105	E	5	6	0·2	4—7	**122**, 890
ca. n. MgJ_2, Z nicht neutral.	13	A	80	150	P	14	14	0·3	4	**122**, 787
ca. n. MgJ_2, Z neutralisiert $c_{HCl}=0{\cdot}025$	13	A	80	125	P	10	10	0·2	3	**122**, 787
				56	P	250	250	7	3	
o-Nitrobenzaldehyd, S.	12	A	68	60	E	13	16	0·4	25	**121**, 1388
				30	E	0 [1]	0	—		
		C_6H_6	68	60	E	12	15	0·4		
				50	E	10 [2]	12	0·3		
$Ae.$, S	13	Ae	80	100	E	120	120	3	10	**123**, 593
$Az.$, S.	13	Az	110	170	P	120 [3]	90	2	12	**123**, 606
				110	P	430 [4]	330	8	13—14	
$CHCl_3$, Z. . . .	14—17	$CHCl_3$	80	80	E	5 [5]	5	0·1	3—14	**126**, 741
CCl_4, Cl_2-B. . .	14—17	CCl_4	110	30	E	10 [6]	8	0·2	3—14	
$T.$, S	17—19	$T.$	80	100	E	2·2	2·2	0·1	3—14	**128**, 832

bellen erkennt, vor allem auf, dass die Zahl der entstandenen oder zersetzten Molekeln ungefähr von der gleichen Grössenordnung ist wie die Anzahl der Ionenpaare, die von der absorbierten Strahlung bei gleicher Absorption in dem betreffenden gasförmigen Medium erzeugt worden wären.

---

[1]) Von $x = 334$ ab gerechnet, wo die Säurebildungsgeschwindigkeit nicht grösser mehr war als beim Blindversuche.

[2]) Von $x = 162$ bis $x = 548$ gerechnet, auch hier war schliesslich, aber erst von $x = 914$ ab, die Säurebildungsgeschwindigkeit beim Radiumversuche nicht mehr grösser als die beim Blindversuche.

[3]) Säureäquivalente bei der ersten Bestimmung.

[4]) Zwischen $x = 1007$ und $x = 2722$.

[5]) Molekeln C_2Cl_6 entsprechend der doppelten Anzahl Molekeln $CHCl_3$.

[6]) Molekeln Chlor.

JNa gleich der der Jodatome. [6]) Zahl der entstandenen Fe^{+++}. [7]) Durchschnittlich vorhandene ccm, auf die der Umsatz reduziert wurde.

Nun fassen W. Duane und O. Scheuer[1]) die unter dem Einfluss der α-Strahlung sich ergebende Wasserstoffsuperoxydbildung als sekundäre Reaktion des bei der primären Reaktion, der Wasserzersetzung, entstehenden Sauerstoffs auf. Die Zahl der zersetzten Wassermolekeln ist aber nach Lind[2]) von derselben Grössenordnung wie die der unter den früher erwähnten Annahmen erzeugten Ionenpaare.

Man könnte nun hier für die unter dem Einfluss der β- und γ-Strahlen beobachtete Wasserstoffsuperoxydbildung die gleiche Annahme machen. Tatsächlich erreichen die $\frac{m}{n}$ nirgends den Wert 1, da eben im günstigsten Falle für jede zersetzte Wassermolekel höchstens eine Molekel Wasserstoffsuperoxyd entstehen kann. Doch erscheint in diesem Falle die Ausbeute an letzterem zumal in den sauren Lösungen auffallend günstig[3]), so dass man unter den Versuchsbedingungen

---

[1]) Le Radium **10**, 33 (1913).

[2]) Loc. cit.

[3]) Für die Versuche von Duane und Scheuer (loc. cit.) über die Zersetzung von flüssigem Wasser durch α (β, γ) Strahlen berechnet Lind (loc. cit.) $\frac{m}{n} = 0{\cdot}86 - 1{\cdot}05$ für diese letztere Reaktion. In der von Lind angeführten Versuchsreihe (Tabelle 8, S. 89, loc. cit.) sinkt, wohl entsprechend der Wiederzersetzung des gebildeten Wasserstoffsuperoxyds, der Wasserstoffüberschuss von 16% auf 0·5% von Knallgasvolumen, entsprechend 24% und 0·7% vom Volumen des im Knallgas vorhandenen Wasserstoffs. Benützen wir, um den durch die Wiederzersetzung bedingten Fehler zu verringern, den ersten nach 40 Stunden ermittelten Wert, so würden ohne Rücksicht auf jenen Fehler im günstigsten Falle auf je 148 zersetzte Wassermolekeln, 24 Wasserstoffsuperoxydmolekeln entstanden sein oder rund 16%, da, wie bemerkt, nach Lind $\frac{m}{n}$ für die erstere Reaktion ungefähr gleich 1 ist, wäre es für die letztere rund 0·2.

Usher (Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **8**, 323 [1911]) beobachtet bei der Zersetzung von Wasser durch α- und β-Strahlen 20%, bei der durch β-Strahlen allein 44% mehr Wasserstoff als dem gefundenen Sauerstoff entspricht. Ist aller Wasserstoffüberschuss auf Wasserstoffsuperoxydbildung zurückzuführen, so würden davon auf je 140 bzw. 188 zersetzte Wassermolekeln 20 bzw. 44, also 14 bzw. 23% kommen. Da Lind für die Wasserzersetzung im ersteren Falle $\frac{m}{n} = 0{\cdot}41$ berechnet, würde sich für die Wasserstoffsuperoxydbildung $\frac{m}{n} = 0{\cdot}06$ ergeben, allerdings ohne Rücksicht auf die Wiederzersetzung, die hier bei der vierwöchigen Versuchsdauer schon eine sehr grosse Rolle spielen muss.

Bei dem erwähnten Versuch von Usher über die β-Strahlenwirkung, bei dem Emanation, eingeschmolzen in einem 0·17 mm dicken Kapillarrohr, das sich inmitten eines mit 100 ccm luftfreien Wassers gefüllten Glaszylinders von 2·8 cm Durchmesser und etwa 16 cm Höhe befand, zur Verwendung kam, ist auch ein beträchtlicher Teil der γ-Strahlen absorbiert worden, da ja ihr kürzester Weg im Wasser 1·4 cm betrug, somit müssen

Wasserstoffsuperoxydbildung noch auf andere Weise wird annehmen müssen, z. B. durch gelösten, in der Radiumstrahlung „aktivierten" Luftsauerstoff.

Auch die übrigen Reaktionen in wässriger Lösung könnte man als sekundäre auffassen, bedingt durch bei der Wasserzersetzung ent-

---

wohl auch sie zur Wasserzersetzung bzw. Wasserstoffsuperoxydbildung beigetragen haben. Usher beruft sich bei seiner Behauptung, dass letztere nur von β-Strahlen, nicht aber von α-Strahlen hervorgerufen werden kann und dem daraus gezogenen Schluss, dass 93% der chemischen Wirkung der β-Strahlen von 0·17 mm Glas aufgehoben werden können, auf einen Versuch von Bergwitz (Physik. Zeitschr. **11**, 273 [1910]) über die Wasserzersetzung durch Polonium. Dort hatte Bergwitz bei einem Wasserstoffüberschuss von insgesamt 0·011 ccm, der also maximal 0·017 mg Wasserstoffsuperoxyd entsprochen hätte, letzteres durch die Äther-Chromsäurereaktion nicht nachweisen können. Indessen ist das Nichteintreten der Blaufärbung in diesem Falle keinerlei Beweis — was übrigens von Bergwitz selbst auch gar nicht behauptet wurde — dafür, dass kein Wasserstoffsuperoxyd entstanden ist, denn von letzterem können durch obige Reaktion nach Al. Lehner (Treadwell, Analytische Chemie, 7. Aufl., 1911, Bd. I, S. 56) erst 0·1 mg gerade noch nachgewiesen werden, also erst sechsmal so viel als bei obigem Versuche von Bergwitz im günstigsten Falle hätten vorhanden sein können. Damit fällt natürlich auch der Schluss, den Usher in bezug auf die relative chemische Wirkung der α- und der β-Strahlen (2 : 1) bei der Wasserzerlegung zieht.

Was nun die auffallenden Erscheinungen bei der Wasserstoffsuperoxydzersetzung anbelangt, so wird man, wenn man nicht etwa nur an eine mediumändernde Wirkung der Radiumstrahlung denken will, wohl annehmen müssen, dass es sich um eine bimolekulare Reaktion des H_2O_2 — oder wegen der starken Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Wasserstoffionenkonzentration der HO_2-Ionen — mit dem in der Radiumstrahlung primär oder sekundär entstandenen wirksamen Agens — z. B. O-Atomen oder irgendwelchen Ionen — handelt. Da sich aber stets ein scheinbar monomolekularer Reaktionsverlauf ergibt, muss die Konzentration dieses wirksamen Agens bei gleichbleibender Strahlungsintensität konstant bleiben, unabhängig davon, wie gross die H_2O_2-Konzentration ist, so dass eben die Zerfallsgeschwindigkeit immer nur der letzteren proportional gefunden wird. Es muss daher dieses wirksame Agens eine beschränkte, aber von der Zahl der Zusammenstösse mit den H_2O_2-Molekeln praktisch unabhängige Wirkungsdauer besitzen, falls es sich also um O-Atome handelt, wäre das die Zeit bis zur Wiedervereinigung zu O_2-Molekeln. Wäre die Wirkungsdauer nicht beschränkt, dann müssten infolge der beständigen Nacherzeugung dieses wirksamen Agens unter Umständen ein Ansteigen der monomolekularen Konstanten mit dem Fortschreiten der Reaktion und eine Nachwirkung nach Entfernung des Präparats eintreten. Da selbst in der konzentriertesten der hier untersuchten H_2O_2-Lösungen (0·4 norm.) die Zahl der H_2O_2-Molekeln zu der der H_2O-Molekeln — wenn man von einer Assoziation der letzteren absieht — sich wie 1 : 275 verhält, ist es klar, dass dieses wirksame Agens auch in den konzentriertesten Lösungen unvergleichlich viel öfter mit den letzteren als mit den ersteren Molekeln zusammenstossen wird. Es kann somit obige Vorstellung auch beibehalten werden, wenn das wirksame Agens nicht durch Wiedervereinigung, sondern immer nach einer bestimmten Zahl von Zusammenstössen, gleichgültig ob mit H_2O oder H_2O_2-Molekeln, unwirksam wird, da eben aus statistischen Gründen infolge der sehr viel grösseren

stehende Wasserstoff- und Sauerstoffatome. Indessen bestehen wenigstens teilweise dagegen Bedenken ähnlicher Art, wie sie seinerzeit geltend gemacht wurden bei der Besprechnng der Frage, ob sich die betreffenden Reaktionen auf Wirkungen zunächst entstandenen Wasserstoffsuperoxyds zurückführen liessen. Ich kann daher auf die diesbezüglichen Ausführungen verweisen, an denen sich auch durch die nunmehr erfolgte genaue Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds unter den Versuchsbedingungen nichts wesentliches ändert[1]).

Bei den Reaktionen in anderen Medien als Wasser zeigen die $\frac{m}{n}$ eher noch grössere Unterschiede als in letzterem, doch bleibt, wie schon bemerkt, die Zahl der Molekeln und die der Ionenpaare auch hier angenähert von derselben Grössenordnung. Wo, wie im Falle des Magnesiumjodids die gleiche Reaktion in wässriger und in alkoholischer Lösung untersucht wurde, war sie in letzterer grösser, was für die Ionisationstheorie der chemischen Wirkung der Radiumstrahlen sprechen würde, da ja unter den früheren Voraussetzungen in Alkohol mehr Ionenpaare entstehen würden, als in Wasser unter gleichen Verhältnissen. Allerdings ist die Übereinstimmung nur eine qualitative, da der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten in beiden Medien ein wesentlich grösserer ist als der der Ionenbildungsgeschwindigkeiten[2]).

Häufigkeit der ersteren gegenüber den letzteren Zusammenstössen in allen hier untersuchten wässrigen Lösungen von H_2O_2 die mittlere Wirkungsdauer dieses wirksamen Agens praktisch konstant sein wird.

Zur Erklärung des ausserordentlichen Unterschiedes zwischen der H_2O_2-Zersetzung und den übrigen bisher in der durchdringenden Radiumstrahlung untersuchten Reaktionen kann man also annehmen, dass das in dieser Strahlung entstandene wirksame Agens bei den letzteren spätestens nach dem ersten oder jedenfalls nur sehr wenigen $\left(\frac{m}{n} > 1\right)$ zur Reaktion führenden Zusammenstössen unwirksam wird, bei der H_2O_2-Zersetzung dagegen praktisch unabhängig von der Zahl der Zusammenstösse mit den H_2O_2-Molekeln, bzw. den HO_2-Ionen, immer nach einer für alle wässrigen Lösungen so gut wie konstanten Zeit, sei es infolge Wiedervereinigung, sei es infolge Erreichung einer bestimmten Zahl von Zusammenstössen überhaupt, im Vergleich zu der die mit H_2O_2-Molekeln immer nur klein sein wird.

Da H_2O_2 unter Wärmeentwicklung zerfällt, stehen dieser Auffassung energetische Bedenken nicht entgegen.

[1]) Ich benutze die Gelegenheit, um in meiner Mitteilung über die Einwirkung auf Traubenzuckerlösungen (Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, **122**, IIa, 881) einen Schreibfehler zu berichtigen: S. 883, Zeile 5 v. o. soll es heissen „im Liter" statt „in den titrierten 48 ccm"; Zeile 6 v. o. „0·44" statt „9".

[2]) Bei 48 ccm einer an MgJ_2 0·8, an HCl 0·025 norm. wässrigen Lösung wurde

In Alkohol und Benzol, wo die Ionenzahl ungefähr die gleiche ist, wird in dem bei dem geringen Umsatz und dem späteren Verschwinden oder starken Nachlassen der Radiumstrahlenwirkung allerdings sehr unsicheren Falle der Umwandlung des Orthonitrobenzaldehyds in die Orthonitrosobenzoesäure in beiden Medien ungefähr die gleiche Säurebildungsgeschwindigkeit gefunden.

Bestrahlungen mit der Quarzquecksilberlampe.

Zu Vergleichszwecken wurde noch eine Reihe von Bestrahlungen mit der Quarzquecksilberlampe in der wiederholt beschriebenen[1]) Versuchsanordnung vorgenommen. Es wurden je 75 ccm ursprünglich 0·01 bis 0·001 norm. Lösungen von gewöhnlichem Wasserstoffsuperoxyd in dreimal destilliertem Wasser mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure in einem bedeckten, 110 ccm fassenden Quarzkolben so bestrahlt, dass der Abstand von der Lampenmitte bis zur Kolbenmitte 6·5, die kürzeste Luftschicht zwischen Lampe und Kolben 2·7 cm betrug, die Netzspannung 220 Volt, die Stromstärke 2·2 Ampère, der Vorschaltwiderstand 68 Ohm. Die Bestrahlungsdauer war durchwegs eine Stunde, die Anfangstemperaturen der Lösungen 16—19°, die Endtemperaturen 41—50°[2]).

Eine Zusammenstellung der Mittelwerte der monomolekularen Zerfallskonstanten (Brigg sche Logar.) mit den zugehörigen Schwefelsäurekonzentrationen ergibt:

c	10^{-5} bis 10^{-4}	0·01	0·1	1	10
k	0·8	0·5	0·25	0·2	0·1

Unter den gleichen Bedingungen wurde in einem farblosen Glaskolben von 0·6 mm Wandstärke bei $c = 1$, $k = 0{\cdot}017$ gefunden, also

---

mit dem gleichen Präparate (Kopf)

$$\frac{m}{\beta} \cdot 10^{-3} = 110, \qquad \frac{m}{n} = 4 \text{ gefunden gegenüber } \frac{m}{n} = 7$$

in der entsprechenden alkoholischen Lösung.

[1]) z. B. Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 215 (1920); Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien IIa, **129**, 530 (1920).

[2]) Um die hier erhaltenen Resultate mit denen früherer Bestrahlungen vergleichen zu können, wurde noch ein Kontrollversuch mit 0·08436 norm. Ameisensäure angestellt. Nach 16·8 stündiger Bestrahlung war der Titer auf 0·07517 gesunken, entsprechend einer Zersetzung von 0·041 Millimolen pro Stunde in den vorhandenen 75 ccm, während bei den früheren Versuchen ursprünglich 0·034, nach 300 stündiger Brenndauer aber nur mehr 0·026 Millimole Ameisensäure zersetzt wurden. Es macht also den Eindruck, als ob sich die Lampe während einer etwa halbjährigen Ruhepause „erholt" habe.

ein mehr als zehnmal kleinerer Geschwindigkeitskoeffizient als im Quarzkolben.

Man ersieht aus obiger Zusammenstellung die starke Abnahme der Zerfallsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds mit steigender Wasserstoffionenkonzentration.

Immerhin ist diese Abnahme geringer als bei der durch die Radiumstrahlen bedingten Zersetzung, denn während bei dieser durch eine Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration von 0·01 auf 1·0 norm. die Koeffizienten im Verhältnis von 5 : 1 verkleinert werden, bedingt hier die gleiche Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration nur eine Abnahme im Verhältnis von 5 : 2 und während die durch Radiumstrahlen bewirkte Wasserstoffsuperoxydzersetzung in an Schwefelsäure normalen Lösungen fünfzigmal kleinere Geschwindigkeitskoeffizienten ergibt als in neutralen, werden diese Koeffizienten in den ersteren Lösungen im ultravioletten Lichte nur viermal kleiner gefunden als in Lösungen, die allerdings nicht völlig neutral waren, aber doch nur 10^{-4} bis 10^{-5} Äquivalente Schwefelsäure im Liter enthielten.

Bei dem durch $FeSO_4$ katalytisch beschleunigten Zerfall des H_2O_2 findet J. von Bertalan[1]) bei 40° im Dunkeln bei Anwesenheit von 0·0025 Molen $FeSO_4$ im Liter zwischen 0·005 und 0·1 Molen H_2SO_4 im Liter verkehrte Proportionalität der monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten mit der Konzentration der Schwefelsäure.

Dass bei der Einwirkung von Quarzglasultraviolett in der gewählten Versuchsanordnung eine viel geringere Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration gefunden wird, kann abgesehen vom verschiedenen Mechanismus der Reaktion auch an den Versuchsbedingungen, wie Intensität der verfügbaren wirksamen Strahlen, Diffusionsgeschwindigkeit usw. liegen.

Ein Vergleich mit der Wirkung der durchdringenden Radiumstrahlung ergibt, dass in an Schwefelsäure normalen Lösungen im Quarzglasultraviolett bei 35—40° die Geschwindigkeitskoeffizienten 1400 mal, in $^1/_{100}$ norm. Lösungen 700 mal grösser gefunden werden als in den gleichen Lösungen unter den beiderseitigen Versuchsbedingungen unter dem Einfluss der 1 mm Glas durchdringenden Strahlen von etwa 0·1 g Radiummetall enthaltenden Präparaten bei 5—9°. Bei

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 328 (1920); vgl. auch L. Bohnson Journ. Phys. Chem, **25**, 19 (1920). Nach Calvert (Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 294 [1900]) ist H_2O_2 eine schwache Säure, wird nur immer der dissoziierte Anteil zersetzt, so ist die verzögernde Wirkung der $H^{\cdot}$ erklärlich, wenn diese nicht an und für sich die Zersetzungsgeschwindigkeit erhöhen. Vgl. Brode, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 263 (1901).

dem geringen Temperaturkoeffizienten photochemischer Reaktionen müssen auch bei letzterer Temperatur die Geschwindigkeitskoeffizienten im ultravioletten Lichte unter den Versuchsbedingungen noch mehrere hunderte Male grösser sein als in der Radiumstrahlung.

Zusammenfassung.

Unter dem Einfluss der von etwa 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen von ungefähr 0·1 g Radiummetall enthaltenden Präparaten sind unter den Versuchsbedingungen im Gleichgewicht bei 5—9° in den im Mittel vorhandenen 100 ccm lufthaltigen und mit Luft in Berührung befindlichen Wassers, wenn dieses neutral ist, $6 \cdot 10^{-6}$, wenn es an Schwefelsäure 0·01 norm. ist 10^{-4}, wenn es 1·0 norm. ist $5 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalente Wasserstoffsuperoxyd vorhanden. An letzterem entstehen in der Sekunde in ersterer Lösung $3 \cdot 10^{12}$, in den beiden letzteren Lösungen $6 \cdot 10^{12}$ Molekeln.

Diese Werte sind zum Teil erheblich kleiner als jene, die sich aus einer Rückrechnung der 9 und 10 Jahre früher angestellten Versuche ergeben, wofür die möglichen Ursachen besprochen werden.

Eine Zusammenstellung der seinerzeit und der jetzt gefundenen Werte für die Bildungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds mit denen für die Geschwindigkeiten einer Reihe von anderen Reaktionen, die in der gleichen oder einer ähnlichen Versuchsanordnung beobachtet worden sind, ergibt, dass sowohl in wässrigen als auch in nichtwässrigen Lösungen, wenn man von der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds absieht, die Zahl der entstandenen oder zersetzten Molekeln ungefähr von der gleichen Grössenanordnung ist wie die der Ionenpaare, die von dem absorbierten Anteil der (β- und γ-) Strahlung bei vollständiger Absorption dieses Anteils in dem betreffenden Medium, wenn dieses in gasförmigen Zuständen vorhanden gewesen wäre, erzeugt worden wären.

Unter den beiderseitigen Versuchsbedingungen ist im Quarzglasultraviolett die durch Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration bedingte Verkleinerung des Wasserstoffsuperoxyds geringer als in den Radiumstrahlen, die Zersetzungsgeschwindigkeit selbst aber mehrere hunderte Male grösser als in den letzteren Strahlen.

Wien, im Juli 1921.

Das Verhalten der Fehlingschen Lösung im Licht.

Von

A. Benrath und J. Oberbach.

(Eingegangen am 8. 8. 21.)

Unter demselben Titel haben die Herren J. Bolin und G. Linder [1]) eine Arbeit veröffentlicht, in der sie aus den Ergebnissen zahlreicher Versuche den Schluss ziehen, dass „die Fehlingsche Lösung ein Beispiel dafür ist, dass ein und derselbe Stoff auf verschiedene Weise zersetzt werden kann bei Belichtung mit Strahlen verschiedener Wellenlänge". Als Beweis hierfür führen sie ausser dem charakteristischen Reaktionsverlauf die Beobachtung an, dass nur dann, wenn Fehlingsche Lösung in Quarzgefässen den ultravioletten Strahlen einer Quecksilberlampe ausgesetzt wird, sich aus ihr ein Gas entwickelt, während in Glasgefässen diese Reaktion ausbleibt. Diese Angabe konnten wir nicht bestätigen.

Wir füllten die nach den Angaben von Bolin und Linder hergestellte Fehlingsche Lösung in dickwandige Volhardsche Bombenröhren und stellten sie in die Sonne. In der Sommersonne war ein solches Rohr in 16—17 Tagen entfärbt. Schon nach wenigen Tagen, wenn sich auf dem Boden etwas Kupfer(1)-oxyd niedergeschlagen hatte, stiegen lebhaft Gasblasen auf, die an dem Niederschlag entstanden.

Es zeigte sich somit, dass zur Herbeiführung der Gasentwicklung nicht unbedingt ultraviolette Strahlen und Quarzgefässe notwendig sind.

Unser nächstes Ziel war die Analyse dieses Gases. Da es sich um verhältnismässig geringe Mengen handelte, so benutzten wir zu

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 721 (1919).

seiner Entwicklung die oben erwähnten Bombenröhren, die wir sorgsam evakuierten und zuschmolzen.

Als wir das entwickelte Gas sofort, nachdem die Lösung entfärbt war, in eine Bürette überführten, erhielten wir nur sehr wenig Gas, nämlich etwa 2 ccm, während sich nach einer Belichtung von drei Monaten etwa 80 ccm angesammelt hatten.

Zunächst vermuteten wir, es habe sich, wie bei vielen anderen photochemischen Zersetzungen, Kohlenoxyd gebildet. Die Proben auf dieses Gas fielen aber negativ aus. Da sich das Gas als brennbar erwies, wurde es mit Luft gemischt in einer Drehschmidtschen Kapillare verbrannt. Aus der Kontraktion ergab sich, dass es aus reinem Wasserstoff bestand, dem kein kohlenstoffhaltiges Gas beigemengt war.

Wie entsteht dieser Wasserstoff? Wir belichteten eine alkalische Seignettesalzlösung mit ultraviolettem Licht und eine andere Probe mit Sonnenlicht. In beiden Fällen konnten wir keine Gasentwicklung feststellen. Versetzten wir dagegen dieselbe Lösung mit Kupfer(1)-oxyd, das wir bei der Reduktion von Fehlingscher Lösung mit Traubenzucker erhalten hatten, oder mit Kupferspänen oder am besten mit Naturkupfer *C*[1]), so entwickelte sich im Licht ebenso kräftig Wasserstoff wie aus Fehlingscher Lösung.

In einem Quarzkölbchen begann die Gasentwicklung sofort, nachdem die Quecksilberlampe eingeschaltet worden war, und das Gas liess sich leicht über Quecksilber auffangen. Mit Kupfer versetzte Fehlingsche Lösung entwickelte ebenfalls im Quecksilberlicht sowohl als im Sonnenlicht sofort Wasserstoff.

Auch die Oxydationsprodukte der Weinsäure, z. B. Dioxyweinsäure, Mesoxalsäure, Ameisensäure liefern, wenn man sie mit Natronlauge und Kupfer versetzt, Wasserstoff. Am kräftigsten wirkt mesoxalsaures Natrium. Das schwerlösliche dioxyweinsaure Natrium geht unter Gasentwicklung in Lösung. Setzt man zu Fehlingscher Lösung dioxyweinsaures Natrium hinzu, so wird sie einige Tage eher entfärbt, als ohne diesen Zusatz.

Bei allen Versuchen im Quarzgefässe vor der Quecksilberlampe wurde beobachtet, dass sich auf der dem Lichte zugewendeten Seite allmählich ein feiner Beschlag von Kupfer, ein Kupferspiegel, auf der Wand des Quarzkölbchens bildete. Es handelt sich dabei wahrschein-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2175 (1901). Bezogen von der Firma B. Ullmann u. Co. Fürth (Bayern).

lich um einen Niederschlag von kolloidal zerstäubtem Kupfer, das, wie Svedberg[1]) gezeigt hat, leicht vor der Lampe entsteht.

Zu den beschriebenen Versuchen wurden auch Parallelversuche im Dunkeln angestellt, bei denen sich kein Gas nachweisen liess. Bricht man aber die Belichtung der Fehlingschen Lösung ab, nachdem sich etwas Kupfer(1)-oxyd abgeschieden hat, so geht die Gasentwicklung auch im Dunkeln noch einige Zeit weiter, wie Bolin und Linder gezeigt haben. Filtriert man aber den Niederschlag ab, so entsteht kein Gas mehr. All diese Erscheinungen treten ebensowohl in Glasgefässen im Sonnenlicht als auch in Quarzkolben im Quecksilberlicht auf.

Wir glauben, dass folgende Erklärung allen Tatsachen gerecht wird. Fehlingsche Lösung zersetzt sich im Lichte derart, dass Kupfer(1)-oxyd und nachher auch Kupfer abgeschieden wird. Diese Niederschläge wirken katalytisch auf die alkalische Seignettesalzlösung ein, so dass die Weinsäure unter Entwicklung von Wasserstoff oxydiert wird. Einzelne der Zersetzungsprodukte werden auch im Dunkeln in dieser Weise oxydiert.

Diese nicht an die Wirkung des Lichtes geknüpfte katalytische Wirksamkeit des Kupfers ist von anderen Forschern schon früher beobachtet worden. Nach Löw[2]) gibt Formaldehyd, mit konzentrierter Natronlauge gemischt, auf Zusatz von etwas Kupfer(1)-oxyd unter lebhafter Wasserstoffentwicklung Natriumformiat. Auch bei dieser Reaktion ist dem Gas kein Kohlenoxyd beigemengt. Löw nimmt an, dass „bei diesem Vorgange zuerst metallisches Kupfer in äusserst feiner Verteilung gebildet wird“ und dass das Metall die katalytische Wirkung habe. Damit steht die Tatsache in Einklang, dass das fein verteilte Naturkupfer *C* am kräftigsten katalysiert. Das Formiat wird, wie Rosenthaler[3]) nachgewiesen hat, allmählich weiter oxydiert.

Da bei der Oxydation von Weinsäure Formaldehyd und Ameisensäure entstehen können, so findet die der Lichtreaktion folgende Nachwirkung leicht ihre Erklärung.

Dass diese eigenartige Katalyse eine allgemeine Reaktion ist, erkennt man auch an der von K. A. Hofmann[4]) aufgefundenen Oxydation des Kohlenoxyds durch Kalilauge in Gegenwart von Kupfer.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4375 (1909).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 145 (1887).
[3]) Chem. Zentralbl. I, 212 (1904).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 914 (1920).

Kalilauge allein gibt mit Kupfer keinen Wasserstoff. Erst wenn Kohlenoxyd zugegen ist, setzt die Wasserstoffentwicklung ein.

Auf Grund dieser Erfahrungen lassen sich nun auch die Eigentümlichkeiten des Reaktionsverlaufes erklären. Bolin und Linder geben an, dass in Glasgefässen die Reaktionsgeschwindigkeit konstant ist, während sie sich in Quarzgefässen von dem Augenblick an, wo die Wasserstoffentwicklung einsetzt, beträchtlich steigert. Unter Reaktionsgeschwindigkeit verstehen sie die in der Zeiteinheit reduzierte Menge Cuprisalz. Zweifellos übt der katalytisch entwickelte Wasserstoff hierauf einen Einfluss aus.

In Glasgefässen haben Bolin und Linder dieses Ansteigen der Geschwindigkeit deshalb nicht beobachten können, weil sie die Kupferabscheidung aus der Fehlingschen Lösung nicht abgewartet haben. Aus den durch unsere Beobachtungen erweiterten Versuchsergebnissen von Bolin und Linder kann man also nur schliessen, dass die von Quarz durchgelassenen Strahlen graduell, nicht prinzipiell anders wirken als die das Glas durchdringenden Strahlen.

Bonn, Chem. Institut der Universität.

Bücherschau.

Handbuch der Radiologie herausgegeben von Dr. Erich Marx, Bd. I. I. S. Townsend: Ionisation der Gase, H. Geitel: Radioaktivität der Erde und der Atmosphäre. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H., 1920. 473 Seiten. Preis geh. M. 72.—, geb. M. 80.—.

Der vorliegende Bd. I des Handbuchs der Radiologie, der die Grundlage des gesamten Werkes darstellen soll — Bd. 2—5 sind in den Jahren 1913—1919 erschienen — war bereits zu Anfang des Jahres 1914 druckfertig erklärt, aber aus politischen Gründen seinerzeit nicht erschienen. Der erste von Townsend verfasste, den grössten Teil des Buches umfassende Artikel über Ionisation der Gase ist unverändert zum Abdruck gebracht, der zweite von Geitel herrührende bis auf den Stand zu Anfang 1914 ergänzt. Hierdurch ist bedingt, dass die neueren Arbeiten auf den betreffenden Gebieten nicht mehr behandelt sind, das Buch also in gewissem Sinn etwas rückständig erscheint.

Wenn auch der Herausgeber durch verschiedene Verweise auf die folgenden Bände, die auf der Höhe der Forschung stehen, bestrebt war, diejenigen Stellen dem Nichteingeweihten besonders zu kennzeichnen, in welchen heute Townsends Darstellung überholt ist, so ist doch zu beklagen, dass der Band erst jetzt hat erscheinen können.

Mit einem „Nachtrag“ konnte hier bei dem monographieartigen Charakter des Werkes nicht geholfen werden, weil ganze Ideengänge, wie der der Quantentheorie und der des elastischen Stosses noch nicht in die Darstellung Eingang gefunden hatten. Andererseits muss man dem Herausgeber, Herrn Marx darin beipflichten, dass das Werk auch heute noch eine vorzügiche Grundlage für denjenigen darstellt, der an Hand beherrschender, zum Teil ganz origineller Townsendscher mathematischer Entwicklung, die Abhängigkeit der grundlegenden Ionisationserscheinungen wie des Potentialverlaufs im Entladungsrohr, des Funkenpotentials usw. von den Parametern „Spannung und Druck“ studieren will. Townsend ordnet hier bisher unzusammenhängende Erscheinungen durch gemeinsame Abhängigkeit. Dies ist der wertvolle, völlig unveraltete Hauptteil des vorliegenden Werkes.

Der grosse Vorzug des monographieartigen Charakters bedingt es natürlich, dass man für ein volles Verständnis häufig ein systematisches Durcharbeiten grösserer Teile in Kauf nehmen muss.

Das Inhaltsverzeichnis des von Townsend bearbeiteten Teiles umfasst die folgenden Gegenstände: Methoden der Ionenerzeugung in Gasen, Bewegung der Ionen in Gasen, Geschwindigkeit der Ionen im elektrischen Feld, Diffusion der Ionen, Rekombination, Bildung von Nebeln und die Bestimmung der Atomladung, Ionisation durch den Stoss der negativen Ionen, Ionisation durch den Stoss der positiven Ionen, Entladung zwischen Leitern von verschiedenen Formen, Entladungsröhren.

In dem zweiten kürzeren, dem Chemiker besonders naheliegenden Teil des Bandes behandelt H. Geitel in der bekannten musterhaften Weise die Radioaktivität der Erde und Atmosphäre. Der Inhalt deckt sich teilweise mit den Ausführungen von Rutherford im Bd. II des Handbuchs. Geitel bespricht zuerst die Radioaktivität des Materials

unseres Planeten, also vor allem die der Felsarten und Gesteine und ihren Zusammenhang mit dem Thorium und Radium bzw. dem Uran sowie die Bestimmung dieser Elemente in den Gesteinen. Auch auf die als β-Strahler erkannten Elemente Kalium und Rubidium wird hingewiesen. Hieran schliessen sich die Methoden zur Bestimmung des durch jene Elemente bedingten Emanationsgehaltes der Bodenluft. Da nun Bodenluft und freie Atmosphäre in stetem Gasaustausch stehen, befindet sich in der freien Luft auch immer Emanation; die zu ihrer Bestimmung ausgearbeiteten Methoden werden eingehend behandelt. Endlich wird noch auf die γ-Strahlung des Erdkörpers und die hierdurch bewirkte Ionisation eingegangen. *F. Kaempf.*

Allgemeine Photochemie. Ein Hand- und Lehrbuch für Forschung, Praxis und Studium von J. Plotnikow. Mit 68 Figuren im Text und einer farbigen Tafel. Berlin und Leipzig, Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, Walter de Gruyter & Co. 1920. XIV und 729 Seiten. Preis geh. M. 140.—, geb. M. 150.—.

Das Tatsachenmaterial auf dem Gebiete der Photochemie wächst in den letzten Jahren immer schneller und auch die Aufmerksamkeit der Theoretiker wendet sich in steigendem Masse den Problemen der Photochemie zu. Um so empfindlicher macht sich das Fehlen grösserer zusammenfassender Darstellungen des Gebietes geltend. Bei näherer Überlegung mag man daran zweifeln, ob der Augenblick für eine solche schon gekommen ist; jedenfalls handelt es sich um keine leichte Aufgabe.

Man nimmt also ein „Hand- und Lehrbuch für Forschung, Praxis und Studium" der allgemeinen Photochemie mit gespannter Erwartung zur Hand. Vielleicht ist es endlich gelungen, auch Aussenstehende mit der Eigenart der photochemischen Probleme und den Anschauungen der erfolgreichsten Forscher vertraut zu machen.

Aber je länger man in dem dicken Buche liest, desto enttäuschter ist man. Man erwartet nach dem Titel eine Darstellung der Anschauungen zu finden, die heute um die Bewältigung der photochemischen Probleme ringen, aber so weit eine solche überhaupt versucht wird, tritt sie ganz in den Hintergrund gegenüber derjenigen der eigenen Ansichten des Verf., denen hier eine Einschätzung zuteil wird, der wohl kein Kenner des Gebietes zustimmen dürfte. Ein Beispiel genügt, um davon eine Vorstellung zu geben: In dem Buche findet sich (S. 100) eine historische Übersicht über die wichtigsten Ereignisse, die sich in der Zeit von 50 v. Chr. bis 1920 n. Chr. auf dem Gebiete der Photochemie zugetragen haben. Diese Tabelle enthält für die Jahre 1915—1920 die folgenden und nur die folgenden Angaben: (wörtlich, der Verlag hat es leider versäumt, die zahllosen Sprachfehler zu entfernen).

1915 erschien die Monographie von Plotnikow „Photochemische Studien", in der die Grundlagen der mathematischen Theorie der photochemischen Dynamik gegeben ist.

1916 wurde von Plotnikow das photochemische Gleichgewicht der Bromaddition an ungesättigtem Kohlenwasserstoffe quantitativ untersucht und dabei gefunden dass das Brom nach dem Quadrate des von ihm absorbierten Lichte reagiert.

1917 entdeckte Plotnikow die „Periodische Lichtreaktion".

1919 veröffentlichte Plotnikow seine Theorie über die Photochemische Valenz.

1920 erschien das „Lehrbuch der allgemeinen Photochemie" von Plotnikow.

Der Leser, der mit begreiflicher Neugier nachschlägt, worin die historische Entdeckung des Jahres 1917 besteht, wird erstaunt sein, zu erfahren, dass es sich um die vom Verf. beobachtete Tatsache handelt, dass der Chlorgehalt einer belichteten Lösung

von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff Schwankungen aufweist, die weder aufgeklärt noch reproduzierbar sind.

Aber auch abgesehen von dieser egozentrischen Einstellung des Verf. ist der Inhalt des Buches durchaus nicht einwandfrei. Vor allem wird, da der Verf., wie er selbst betont, der Quantentheorie nur wenig Aufmerksamkeit widmet, die Darstellung der Entwicklung der theoretischen Anschauungen, die bereits heute zu erkennen, noch mehr aber für die Zukunft vorauszusehen ist, nicht gerecht.

Auch in Einzelheiten stösst man überall auf Oberflächlichkeit und häufig auf daraus zu erklärende Irrtümer. So findet sich z. B. S. 376 folgender Satz: „Die Induktion, diese photochemische Sphinx, dessen Enträtselung vielen Forschern so viel Mühe und Arbeit gekostet hat, hat sich einfach als eine negative Katalyse von Sauerstoff erwiesen." Der Verf. hat übersehen, dass, wie Chapman zeigte, die Induktion von der Sauerstoffhemmung unabhängig ist und auf der Anwesenheit von Verunreinigungen anderer Art, z. B. Ammoniak, beruht.

Bei der Kritik der Anschauungen von Trautz (S. 138) verwechselt der Verf. die Temperatur einer Strahlung mit der Temperatur der Strahlungsquelle.

Einen breiten Raum nimmt die photochemische Valenztheorie des Verf. ein. Bei dieser wird die Zahl der Valenzelektronen eines Atoms mit seiner höchsten Valenz gleichgesetzt, ohne Rücksicht darauf, ob es sich um positive oder negative Valenz handelt. Dass es auch eine andere Anschauung gibt und dass diese heute wohl von der Mehrzahl der Physiker geteilt wird, wird nicht einmal erwähnt.

Angesichts so zahlreicher und schwerer Mängel — die Zahl der Beispiele liesse sich beliebig vermehren — kann man fragen, ob dieses Buch überhaupt von irgendwelchem Nutzen sein kann. Zweifellos ist es nicht geeignet, einem Leser, der sich seiner Führung anvertraut, ein richtiges Bild der heutigen Photochemie zu geben. Aber der Verf. hat ein erstaunlich grosses Material an Tatsachen und Literatur zusammengetragen und damit jedem, der sich selbständig in das Gebiet vertiefen will, die Arbeit erleichtert. Kritische Leser werden also das Buch gelegentlich mit Nutzen verwenden können.

Halban.

Physikalisch-chemische Übungen von Dr. W. A. Roth, o. Prof. an der Techn. Hochschule in Braunschweig. Dritte, vermehrte und verbesserte Auflage. 278 Seiten mit 75 Figuren. Leipzig, Leopold Voss, 1921. Preis geb. M. 30.—.

Die vorliegende dritte Auflage des vortrefflichen kleinen Praktikumsbuches ist gegen die zweite nur wenig verändert worden. Es sind in dem leider nicht ganz einwandfrei gelungenen photographischen Neudruck nur Fehler entfernt und am Schluss einige Zusätze angefügt worden, die, abgesehen von einem grösseren neuen Abschnitt über kolloidchemische Versuche, nur etwa 5 Seiten bedecken. Die kolloidchemischen Versuche erstrecken sich auf Brownsche Bewegung und Tyndallphänomen, Herstellung kolloider Lösungen, Kolloidwanderung, Fällung und Flockung, Adsorption, Ultrafiltration, Peroxydkatalyse, Oberflächenspannung mit dem „Stalagmometer", das ein zwar bequemes, aber bezüglich der Richtigkeit seiner Angaben wohl nicht ganz zweifelfreies Instrument ist, und innere Reibung.

Da das Buch sich durch seine zweckmässige und sorgfältige Bearbeitung schon viele Freunde erworben hat, wird wohl auch dieser Neudruck bald vergriffen sein. Für die beabsichtigte Neuauflage sei der Herr Verfasser um Umarbeitung des Abschnittes „Zersetzungsspannung" in dem Sinne ersucht, dass auf die grosse Willkür, welche in

der gewöhnlichen Anwendung dieses Begriffes liegt, deutlicher hingewiesen wird. Denn ein Satz wie: „Bei mehrwertigen Elektrolyten entspricht jeder Ionenart eine besondere Zersetzungsspannung“ ist doch keineswegs theoretisch oder gar experimentell gerechtfertigt, da es noch nie gelungen ist, ein intermediäres Ion abzuscheiden, vielmehr alle die „Zersetzungspunkte“ solcher Ionen reine Phantasieprodukte sind. — Ferner erscheint dem Berichterstatter die Einfügung der Nernst-Dolezalekschen und der sehr lehrreichen Manceschen Methode der Bestimmung des inneren Widerstandes von Elementen wünschenswert, sowie eine Revision der Tabelle über Ionenbeweglichkeiten, welche mehrere neuerdings nicht mehr zu rechtfertigende Zahlen enthält. Zu dem Zusatz S. 245 über die Konstruktion des Siebert- und Kühnschen Beckmannthermometers ist zu bemerken, dass diese für alle Instrumente, die unterhalb Zimmertemperatur gebraucht werden sollen, unpraktisch ist.

Endlich wäre es wohl wünschenswert, diejenigen Figuren, auf denen der abgebildete Apparat den Namen dieser Firma trägt, durch neutrale zu ersetzen. Es sieht nun einmal in einem wissenschaftlichen Werke nicht gut aus, wenn nicht nur bei solchen Instrumenten, die speziell von einer bestimmten Firma hergestellt werden, sondern auch bei anderen, für die es eine ganze Reihe Bezugsquellen gibt, ein bestimmter Name auf der Figur steht. Es dürfen auch Ersparnisrücksichten hier nicht zur Geltung kommen.

C. D.

Luftsalpeter von Prof. Dr. Brion. Zweite, verbesserte Auflage. 127 Seiten mit 51 Figuren. Berlin und Leipzig 1921, Vereinigung wissenschaftlicher Verleger. Preis M. 2.10 + Teuerungszuschlag.

Das vorliegende kleine Werk kann allen Chemikern, sowohl wissenschaftlicher wie technischer Richtung, sehr warm empfohlen werden. In dem knappen Umfang der Göschenschen Hefte enthält es alles, was über die elektrische Gewinnung des Stickstoffs bekannt ist. Nach einer allgemeinen Einleitung berichtet es in den Kapiteln: Stickstoffverbindungen in Natur und Technik, Elektrizitätsdurchgang durch Gase, Erzeugung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen in elektrischen Gasentladungen, Apparate zu elektrischen Stickstoffverbrennungen, Analyse und Aufbereitung der Stickoxydgase, Wirtschaftliches über alle wichtigen Punkte der elektrischen Bindung des Stickstoffs. Besonders zu loben sind die guten und lehrreichen Figuren. *C. D.*

Die elektrometrische Massanalyse von Dr. Erich Müller, o. Prof. an der Techn. Hochschule Dresden. 110 Seiten mit 19 Figuren und 6 Schaltungsskizzen. Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff, 1921. Preis geh. M. 30.—.

Die elektrometrische Bestimmung des Endpunktes von Reaktionen, die massanalytisch verwendet werden können, ist durch langjährige Arbeit, deren Beginn noch in das alte Jahrhundert fällt, jetzt so weit ausgebildet worden, dass sie nicht nur, wie anfangs, auf die einfachen Säure-Alkaliumschläge, sondern noch auf eine ganze Menge wichtiger Reaktionen Anwendung finden kann. Der Verfasser, welcher selbst auf diesem Arbeitsgebiete sehr tätig gewesen ist, gibt in dieser Monographie ein Bild der gegenwärtigen Leistungsfähigkeit der Methode, und eine alles Nötige in zweckmässiger Darstellung enthaltende Beschreibung und Begründung der Arbeitsweise. Sind die in der ersten Hälfte der Schrift enthaltenen Anleitungen und Beschreibungen für den Neuling auf diesem Gebiete sehr belehrend, so wird der praktische Analytiker erfreut sein, aus dem zweiten Teile zu ersehen, dass schon eine recht grosse Zahl von häufigen mass-

analytischen Reaktionen elektrometrisch verfolgt und scharf untersucht werden kann. Er wird deshalb in denjenigen Fällen, wo die elektrochemische Massanalyse bequemer und schneller arbeitet als die rein chemische, sie in Zukunft anwenden und sich dabei jedenfalls gern dieses sehr brauchbaren Wegweisers bedienen. *C. D.*

Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf, herausgegeben von Fritz Wüst. I. Band. Düsseldorf 1920. Verlag Stahl und Eisen m. b. H.

Der erste Band der Mitteilungen aus dem neuen Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung enthält 4 Arbeiten.

1. Härteprüfung durch die Kugelfallprobe von Fritz Wüst und Peter Bardenheuer (1919).
2. Über die Schlackenbestimmung im Stahl von Fritz Wüst und Nikolas Kirpach (1920).
3. Über das β-Eisen und über Härtungstheorien von Eduard Maurer (1920).
4. Über das Rundwalzen des Drahtes von Fritz Wüst und Fritz Braun (1920).

Die erste Arbeit bezweckt festzustellen, ob die statische Kugeldruckprobe von Brinell ersetzt werden kann durch ein dynamisches Verfahren. Nach einer kurzen Besprechung des Begriffes Härte und der früheren Versuche über dynamische Härteprüfung wird die benutzte Versuchsanordnung beschrieben. Es handelt sich um Fallversuche mit wechselndem Gewicht, wechselnder Brinellkugel und wechselnder Höhe. Als Versuchsmaterial diente weiches Flusseisen von 0·08% *C* und drei Stähle von 0·25, 0·40 und 0·90% *C*. Während bei ruhender Belastung die Eindruckfläche linear mit der Belastung verläuft, ergaben sich, wenn man die Fallarbeit und die Eindrucksfläche in ein Koordinatensystem eintragt, gebogene Kurven. Man erhält aber gerade Linien, wenn man als Ordinate den Logarithmus des Eindrucksdurchmessers d, und als Abszesse den Logarithmus der Fallarbeit A einträgt. Es gilt also $\lg A = \lg a + n \lg d$. Hierin ist a die Härtezahl, also die Materialkonstante, und n ergibt sich zu 4. Es gilt also $a_1 = \frac{A}{d^4} = H_1$. Dementsprechend gilt auch $A = a_2 \cdot F^2$, wenn unter F die Kreisfläche des Eindrucks verstanden wird, also $a_2 = H_2 = \frac{A}{F^2} =$ konstant. Ferner gilt $H_f = \frac{A}{V}$, wenn V das Volumen des Eindrucks bezeichnet. Diese gefundenen Beziehungen wurden an einem grösseren Fallwerk bestätigt. Dass sowohl $H_1 = \frac{A}{d^4}$ als auch $H_f = \frac{A}{V}$ konstante Werte ergeben, ist nur möglich, da die vorkommenden Werte von d klein im Verhältnis zum Durchmesser der Kugel sind.

Es wurde ferner gefunden, dass der Wert H_f mit Erhöhung des Fallgewichts abnimmt, dass aber diese Abnahme von einem bestimmten Bärgewicht an aufhört. Das erklärt sich aus den elastischen Eigenschaften des Materials. Bei gleicher Fallarbeit wird der bleibende Eindruck um so kleiner, je grösser die Fallhöhe, bzw. die Geschwindigkeit ist, mit welcher der elastische Widerstand überwunden werden soll. Die günstigste Ausnutzung der Fallarbeit zur Erzeugung eines bleibenden Eindrucks wird erreicht durch Vergrösserung des Bärgewichts. Die Fallhöhe hat nur geringen Einfluss auf die Härtezahl. Die Versuche mit der kleineren Kugel ergaben niedrigere Härtezahlen, als die mit der grösseren.

Von möglichen Fehlern bei der dynamischen Bestimmung der Härtezahl sind zu erwähnen:

Der Arbeitsverlust durch Reibung, der durch schlechte Auflagerung der Probe, und der Fehler bei der Feststellung des Eindrucksdurchmessers. Diese Fehler lassen sich aber alle durch geeignete Massnahmen in zulässigen Grenzen halten. Bis zur Brinellhärte von etwa 500 steigt die Fallhärte linear mit der Brinellhärte. Dann ist der Verlauf steiler. Auch mit der Zerreissfestigkeit verläuft die Fallhärte linear bis zu 108 kg/mm Festigkeit.

Im ganzen lässt sich sagen, dass die sichersten Ergebnisse bei hinreichend tiefen Eindrücken, also bei Anwendung kleiner Kugeln, erhalten werden. Für praktische Anwendungen dürfte sich ein Fallgewicht von 1·5 kg bei einer Fallhöhe von 400 mm und Anwendung einer 5 mm-Kugel empfehlen.

Über die Schlackenbestimmung im Stahl.

Wegen der starken Verschlechterung der Festigkeitseigenschaften durch Einflüsse wäre eine gute Bestimmungsmethode für diese erwünscht. Nach einigen Vorversuchen entschlossen sich die Verfasser, die von L. Schneider angegebene Methode auszubilden. Dieser löst das Eisen in Bromwasser. Seine Vorschrift hatte aber noch Mängel. Nach einer Reihe von Versuchen wurde folgende Vorschrift gegeben:

In einem Erlenmeier-Kolben von 500 ccm wurden 200 ccm einer Lösung von 200 g Brom und 400 g *KBr* in 1 l Wasser gegeben. Nachdem die Flüssigkeit in dem Wasserbade 70—80° erreicht hat, werden 5 g Späne hinzugegeben. Von Zeit zu Zeit wird umgeschüttelt. Nach vier Stunden wird abfiltriert und der Rückstand mit 5%iger Schwefelsäure, welcher etwas Kaliumbichromat zugesetzt wurde, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Bei eingehender Prüfung der Methode wurde gefunden, dass sie versagt, namentlich bei höherem Gehalt an Stickstoff, bei Gegenwart von Chrom, Silizium und Mangan. Von einer allgemeinen Anwendbarkeit kann also keine Rede sein.

Über das β-Eisen und über Härtungstheorien.

Der Inhalt der sehr eingehenden Arbeit sei nur kurz skizziert. Es handelt sich um die Frage, ob das β-Eisen als allotrope Eisenform angesehen werden darf und ob im gehärteten Stahl β-Eisen angenommen werden kann. Es werden mit sehr zahlreichen Literaturangaben die älteren Theorien von Osmond, Andre, Le Chatelier, ferner die spätere Osmondsche Härtungstheorie, die Ferronittheorie von Benedix und die von Hove besprochen. Es werden dann die Eigenschaften des β-Eisens eingehend behandelt. Der Verfasser kommt zu dem Schluss, dass es nicht richtig ist, den magnetischen Umwandlungspunkt im Eisenkohlenstoffdiagramm mit einem Knick zu zeichnen, und dass das β-Eisen nicht als allotrope Phase angesehen werden kann. Es wird gezeigt, dass auch die neueren Theorien die Vorgänge beim Härten nicht völlig erklären, und dass der Martensit nicht als ein Strukturelement angenommen werden kann, sondern lediglich als eine durch Deformation bewirkte Gefügeerscheinung anzusehen ist, und nicht als Träger der Glashärte betrachtet werden kann. Der Verfasser kommt schliesslich zu dem Schluss, dass dem Härtungskohlenstoff bei dem Entstehen der Glashärte eine wichtige Rolle zukommt. Auf Grund von Ausdehnungskurven und Härtekurven schliesst er, dass zwischen der Volumenänderung und der Härteänderung ein enger Zusammenhang besteht. Der Verfasser nimmt zur Erklärung an, dass das aus dem γ-Eisen entstehende α-Eisen durch den Härtungskohlenstoff gezwungen wird, ein grösseres Volumen als normal anzunehmen; es stände also unter Zugspannung. Die Härte wäre als die Resultante zweier Kräfte, nämlich dem Bestreben der α-Eisenteilchen, ihr normales

Volumen einzunehmen, und dem Bestreben des Härtungskohlenstoffs, ihnen sein eigenes Volumen aufzuzwingen, anzusehen. Der Verfasser erwähnt, dass dieselbe Theorie im wesentlichen schon früher (1898) von Thallner ausgesprochen wurde.

Über das Rundwalzen des Drahtes.

Die letzte Arbeit bringt eine Besprechung der vier Typen von Drahtstrassen, der belgischen mit nur einem Gerüst, der deutschen mit ein oder zwei Vorwalzen, der Morgenstrasse (kontinuierliches System), sowie der kombinierten Systeme. Die Produkte der verschiedenen Systeme wurden experimentell untersucht. Über die vier Systeme lässt sich folgendes sagen: Die reinkontinuierlichen Systeme liefern hohe Erzeugung bei wenig Personal, dasselbe muss aber sehr geschult sein. Die halbkontinuierlichen Systeme haben sehr hohe Erzeugung bei wenig Personal, die deutsche Strasse liefert eine mittlere Erzeugung bei mehr Personal, die belgische Strasse liefert geringe Erzeugung bei wenig Personal. Die reinkontinuierliche Strasse liefert ein Produkt wechselnder Güte, die halbkontinuierliche Strasse walzt regelmässig, die in den untersuchten Proben gefundenen Fehler lassen sich vermeiden. Die allgemein herrschende Ansicht, dass die deutsche Strasse besonders gut runde Drähte liefert, bedarf einiger Einschränkungen. Nach den Versuchsergebnissen kann die durchschnittliche Güte nicht über diejenige der Strassen mit höherem Ausbringen gestellt werden. Ähnliches gilt von der belgischen Strasse. Das Ausbringen wurde als sehr unregelmässig befunden. Auf rein belgischen Strassen ist bei genügender Gerüstzahl, Stichzahl und Bedienung die Herstellung einwandfreier Drähte möglich. Eine unbedingte Überlegenheit des aus ihnen hervorgegangenen Materials über das anderer Strassen wurde nicht gefunden. Dies ist kurz skizziert der Inhalt des ersten Bandes der Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung. Die vier Arbeiten behandeln ebensoviel Gebiete:

Materialprüfungen, Analyse, Metallographie und schliesslich ein Thema aus dem Betrieb der Industrie. Vielleicht kann man hierin ein Programm sehen. Jedenfalls wünschen wir dem neuen Institut ein herzliches Glückauf. *V. Falcke.*

Radioaktivität von P. Ludewig. Mit 37 Figuren. 133 Seiten. Sammlung Göschen Nr. 317. Berlin und Leipzig. Vereinigung wissensch. Verleger, W. de Gruyter & Co., 1921. Preis geb. M. 2.10 + 100% Teuerungszuschlag.

Die einzelnen Kapitel dieses Büchleins behandeln: Das periodische System der Elemente und der Bau der Atome; der Atomzerfall und die Radioaktivität; die Radioelemente im periodischen System der Elemente; die physikalischen Eigenschaften der radioaktiven Strahlen; die Wirkungen der radioaktiven Strahlen; die Grundlagen der radioaktiven Messtechnik; die wichtigsten praktischen Messungen; die Anwendung der radioaktiven Strahlen in der Medizin.

Es wird also versucht auf verhältnismässig sehr engem Raum sehr viel Tatsachen und Theorien zu bringen. Dies führt zu einer Darstellung, bei der die Theorien nicht aus den Erscheinungen entwickelt, sondern dogmatisch gebracht und den Tatsachen vorangestellt werden. Dem Leser geht so zweifellos viel von der wunderbaren Schönheit gerade dieses Gebietes verloren.

Da jedoch die Darstellung sachlich einwandfrei ist, kann das kleine Buch wohl zur ersten Orientierung über das Gebiet dienen. *Halban.*

Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge ihrer Abhandlungen umsonst, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besondern Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengefaßt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis 20 M. pro Druckbogen.

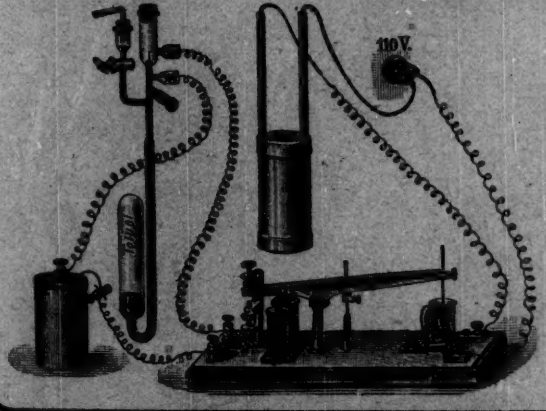
Manuskripte in fremden Sprachen werden auf Kosten des Autors (20 M. für die Druckseite, wobei Tabellen, Diagramme und Figuren mitgerechnet werden) übersetzt.

Deutsch geschriebene Manuskripte, die einer stilistischen Überarbeitung bedürfen, werden, falls der Autor nicht selbst dafür Sorge tragen will, auf seine Kosten von der Redaktion verbessert; hierfür werden pro Druckbogen 40 M. berechnet.

Im Interesse eines pünktlichen Erscheinens der Hefte können die eingesandten Arbeiten nicht streng in der Reihenfolge ihres Eintreffens veröffentlicht werden; Abhandlungen, deren Umfang drei Bogen überschreitet, sowie solche, denen Abbildungen beigefügt sind, müssen vielmehr nach Maßgabe der größern Herstellungsfrist des Satzes später erscheinen.

Manuskripte, Bücher, deren Besprechung gewünscht wird, sowie Korrekturen sind portofrei an die **Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.** in **Leipzig,** Markgrafenstraße 4—6 zu senden.

Leipziger Glasinstrumentenfabrik Robert Goetze
Leipzig, Nürnberger Straße 56 · Glastechnisch-mechanische Werkstätten



Apparative Einrichtungen für Wissenschaft und Technik

*

Apparate nach Beckmann und Ostwald-Luther

*

Vakuumröhren

*

Spektralröhren